

Sviluppo di un processo industriale per l'idrogenazione catalitica di zuccheri lignocellulosici per la produzione di precursori di bioPET

Original

Sviluppo di un processo industriale per l'idrogenazione catalitica di zuccheri lignocellulosici per la produzione di precursori di bioPET / Ponsetti, Tiziano. - (2016). [10.6092/polito/porto/2640977]

Availability:

This version is available at: 11583/2640977 since: 2016-04-27T11:43:13Z

Publisher:

Politecnico di Torino

Published

DOI:10.6092/polito/porto/2640977

Terms of use:

Altro tipo di accesso

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

POLITECNICO DI TORINO
I facoltà di Ingegneria
Dottorato in Ingegneria Chimica XXVII ciclo



TESI DI DOTTORATO

Sviluppo di un processo industriale per l'idrogenazione catalitica di zuccheri lignocellulosici per la produzione di precursori di bioPET

Relatore accademico:
Prof. Guido Saracco

Relatore aziendale:
Dott.ssa Alessandra Frattini

Candidato:
Ponsetti Tiziano

- Aprile 2016 -

*A me stesso,
alla mia famiglia
e a Marica...*

<i>Introduzione</i>	9
---------------------------	---

Capitolo 1

<i>Le bioraffinerie</i>	11
Le materie prime	
Le piattaforme di produzione	
I prodotti finali	
Considerazioni conclusive	

Capitolo 2

<i>Considerazioni tecniche sui processi da biomassa</i>	27
Il gruppo Mossi & Ghisolfi	
La tecnologia Proesa	
Il processo GREG	
Considerazioni conclusive	

Prima parte

Analisi bibliografica

Capitolo 3

<i>L'idrogenazione catalitica degli zuccheri</i>	39
Le diverse tipologie di catalizzatori	
L'impiego di reattori continui	
I processi alternativi	
Considerazioni conclusive	

Capitolo 4

<i>La reattoristica</i>	51
Approfondimento sui reattori trickle bed	
Le particelle catalitiche: forma e fase di carica	
La fluidodinamica	
I regimi fluidodinamici	
L'effetto della pressione e le perdite di carico	
L'hold-up di liquido	
L'efficienza di bagnatura	
Le interazioni tra i parametri	
Il trasporto di materia	
Lo scale-up	

Seconda parte

Indagine sperimentale

Capitolo 5

<i>Equipments e procedure operative</i>	77
I catalizzatori commerciali impiegati	
I reattori di laboratorio	
Il reattore batch	
Il reattore continuo	
L'impianto pilota	
Le analisi	
L'espressione dei risultati	
La sintesi dei catalizzatori sperimentali	

Capitolo 6

Lo studio cinetico	87
Le condizioni di regime cinetico e le limitazioni al mass transfer	
La resistenza esterna – approccio sperimentale	
L'ordine di reazione e le costanti cinetiche	
La resistenza esterna – approccio teorico	
La resistenza alla diffusione nei pori	
La determinazione dell'energia di attivazione	
L'influenza del prodotto sul cammino di reazione	
La pressione totale	
L'effetto della temperatura	
Considerazioni conclusive	

Capitolo 7

La reattività	103
La scelta del catalizzatore	
L'influenza del pH della soluzione	
Le prove sperimentali in continuo	
Lo studio dell'idrogenazione in continuo di miscele di zuccheri sintetici	
L'idrogenazione in continuo di soluzioni zuccherine purificate prodotte da biomassa	
La caratterizzazione chimico fisica del catalizzatore disattivato	
L'indagine sperimentale del fenomeno di disattivazione	
Strategie per il superamento della disattivazione del catalizzatore	
L'indagine sperimentale di diversi supporti catalitici	
La procedura di lavaggio del catalizzatore	
L'indagine dell'influenza della composizione zuccherina sulla reattività	
La diversa reattività di miscele di zuccheri C5 e C6	
Le prove sperimentali con impianto pilota	
Considerazioni conclusive	

Capitolo 8

Lo studio fluidodinamico	131
La caratterizzazione fisico-chimica	
Il prototipo del reattore TBR	
L'indagine dei parametri chiave	
Considerazioni conclusive	

Terza parte

Discussione conclusiva

Capitolo 9

Conclusioni	151
--------------------------	-----

Bibliografia	161
---------------------------	-----

Introduzione

Alla fine degli anni '90, la profonda dipendenza dalle risorse fossili e le conseguenti problematiche ambientali hanno iniziato a essere fonte di profonda preoccupazione per i governi, le industrie, il mondo della ricerca e la società civile in generale; tutti concordano sul fatto che sia necessario indirizzarsi verso processi basati su materie prime alternative e rinnovabili. A tale scopo, le biomasse sembrano essere una delle possibilità tra le più promettenti a fondare un mercato, e quindi una società, indipendente dalle risorse fossili. Tuttavia, la transizione verso questo sistema rinnovabile e sostenibile, potrà avere successo solo se il cambiamento sarà trasversale e quindi coinvolgerà tutti i settori, diversificando i prodotti e indirizzandosi verso processi ad ampio spettro: questo implica che la biomassa non debba essere sfruttata solo per combustione diretta o per produrre biocarburanti, ma considerata anche come risorsa polivalente per la produzione di *biochemicals*.

Il presente lavoro di ricerca è stato effettuato congiuntamente presso i laboratori del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino e in apprendistato presso i laboratori del centro R&D Biochemtex, società appartenente al Gruppo M&G, di Rivalta Scrivia (Alessandria), comprendendo un periodo di stage presso i laboratori Clariant a Heufeld (Germania).

L'obiettivo dello studio è stato esaminare la reazione di conversione di carboidrati, tramite idrogenazione catalitica, nel contesto di un processo industriale per la produzione di glicoli da zuccheri lignocellulosici. Nello specifico, lo studio è stato focalizzato, in un primo tempo, a sviluppare il processo utilizzando come molecola modello lo xilosio, e in un secondo tempo, a validarlo utilizzando una miscela purificata di zuccheri solubili ottenuta tramite pretrattamento della biomassa lignocellulosica. Nello specifico, la ricerca sperimentale svolta nel corso di

questo dottorato è mirata alla scelta di un catalizzatore adeguato, all'ottimizzazione delle condizioni operative rispetto a quelle presenti in letteratura e a massimizzare la resa del processo d'idrogenazione catalitica di soluzioni acquose di zuccheri, prodotti a partire da biomassa lignocellulosica.

L'indagine è affrontata sotto tre differenti aspetti che concorrono insieme all'ottimizzazione dello step di idrogenazione: la cinetica chimica, la reattività del catalizzatore e la reattoristica.

Il manoscritto è aperto con un **primo capitolo** generale sulle bioraffinerie, presentando diversi ambiti di ricerca che si stanno sviluppando al fine di superare la dipendenza dalle risorse fossili, per poi, nel **secondo capitolo**, proporre delle riflessioni tecniche sui processi da biomassa e concentrarsi più specificatamente su un esempio attuale, dato dal Gruppo Mossi & Ghisolfi (M&G); inoltre si entra più nel dettaglio della tecnologia Proesa® e soprattutto del processo GREG (*GR*een *ETH*ylene *GL*ycol), in cui la reazione di idrogenazione catalitica trattata in questo lavoro di tesi è uno degli step principali.

Nel **terzo** e nel **quarto capitolo** sono proposti, rispettivamente, lo studio della bibliografia relativa alla reazione chimica e alla reattoristica: nel primo è presentata l'idrogenazione catalitica degli zuccheri e sono confrontate pubblicazioni di prove sperimentali svolte con differenti formulazioni di catalizzatori ponendo l'accento sulle motivazioni che portano a preferirne uno rispetto agli altri, mentre nel secondo si affronta una discussione per lo più di tipo fluidodinamico, entrando nel dettaglio dei diversi fattori che ne influenzano il regime e riportando alcune formule empiriche reperite in letteratura necessarie a caratterizzarlo.

Nel **quinto capitolo** vengono presentate le strumentazioni di laboratorio utilizzate, le procedure operative seguite e la metodologia di sintesi dei catalizzatori.

Nei tre capitoli successivi si propone l'indagine sperimentale svolta. In particolare, nel **sesto capitolo** si presenta la caratterizzazione della cinetica di reazione dell'idrogenazione di xilosio sintetico, nel **settimo** si discutono i risultati ottenuti da prove sperimentali svolte in un reattore batch, ed in reattori continui su due diverse scale (laboratorio e pilota), utilizzando xilosio sintetico, miscele di zuccheri sintetici C5 e C6 e zuccheri purificati ottenuti da biomassa, mentre l'**ottavo** è dedicato allo studio fluidodinamico del reattore *trickle bed* usato in scala pilota, svolto principalmente per completezza nell'affrontare l'indagine sotto tutti i punti di vista.

La discussione si chiude con il **nono capitolo** nel quale si espongono le conclusioni del lavoro.

Le bioraffinerie

Da diversi anni la ricerca ha compiuto passi decisivi affinché si possa prendere le distanze dal sistema industriale basato sull'energia fossile e ci si indirizzi verso processi produttivi sostenibili, tra cui i più promettenti sono quelli basati sulla biomassa da cui ottenere bioenergia, *biochemicals* e biocarburanti.

Diverse sono le motivazioni che hanno portato a questo cambiamento [1, 2, 3]:

- la necessità di sviluppare un'industria che sia socialmente sostenibile, globale e concorrenziale con quella attuale;
- le previsioni che il petrolio, e in generale i combustibili fossili si stiano avvicinando all'esaurimento con conseguente rapido innalzamento del prezzo [4];
- il desiderio di numerosi paesi di ridurre la dipendenza dall'importazione di energia, *chemicals* e combustibili derivanti dal petrolio, diversificando le loro risorse energetiche;
- la sensibilizzazione globale verso il problema dei cambiamenti climatici e il bisogno di ridurre le emissioni di gas ad effetto serra [5, 6];
- la necessità di stimolare uno sviluppo a livello regionale.

Il termine bioraffineria viene utilizzato per indicare un impianto in cui, con elevate efficienze e a costi contenuti, si convertono materie prime provenienti da fonti rinnovabili, come la biomassa, in una vasta gamma di prodotti, compresi additivi alimentari, mangimi, prodotti chimici e materiali vari. Affinché un tale sistema si sviluppi con successo è necessario che questi nuovi processi vengano integrati nelle infrastrutture già esistenti [7].

La materia prima di partenza può includere alberi, colture energetiche come il panico verga (*Panicum Virgatum*), prodotti agricoli come il grano e di scarto come i rifiuti urbani.

Una bioraffineria può essere un singolo impianto di trasformazione o un gruppo di strutture integrate insieme (non necessariamente installate sullo stesso sito), ed è di solito concepita per essere molto versatile ed utilizzare diverse materie prime, convertendole nei prodotti desiderati per via biochimica, termochimica, meccanica o una combinazione di queste.

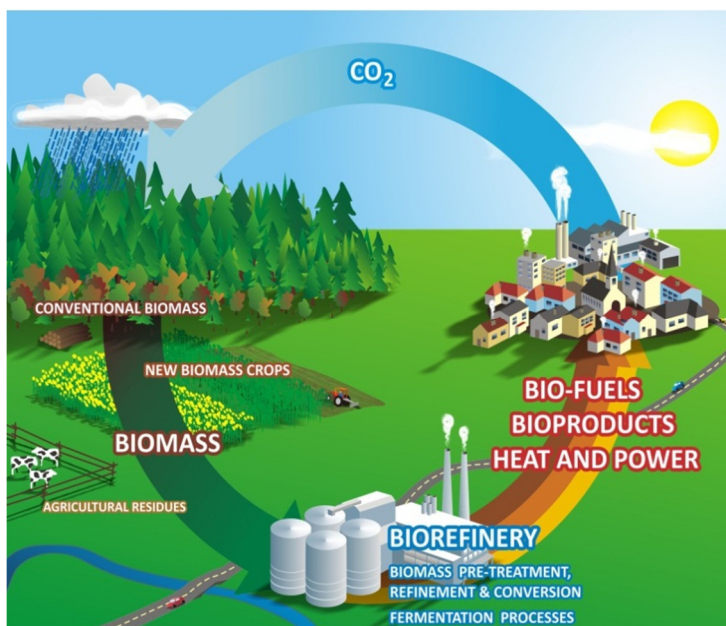


Figura 1.1: rappresentazione schematica del contesto in cui si inserisce una bioraffineria [8].

Il concetto di bioraffineria è analogo a una raffineria fossile, dove il petrolio è raffinato in molti prodotti commerciabili, come diversi tipi di combustibili, *chemicals* ed energia. Quindi, deve essere strutturata per utilizzare tutte le parti della biomassa, riciclare i composti secondari e gli scarti del processo al fine di ottenere prodotti pregiati, producendo anche l'energia necessaria al processo stesso per autosostenersi e chiudere il ciclo.

Diversificare le materie prime utilizzate e i prodotti ha un effetto positivo sul piano economico e dal punto di vista ambientale. Di conseguenza, in generale le bioraffinerie sono strutturate per produrre un ampio ventaglio di prodotti: una piccola quantità ad elevato valore economico (come combustibili e cosmetici) e un'elevata quantità a basso valore aggiunto (come i materiali plastici). In questo modo si copre la maggior parte del mercato, migliorando la redditività che, unita alla possibilità di utilizzare l'energia prodotta dal sistema stesso riducendo l'impatto serra della struttura, rende le bioraffinerie molto appetibili e necessarie quanto prima, come sostengono, tra gli altri, Carole T. *et al.* [9] e Festel G. *et al.* [10]. Infatti, in numerosi articoli di letteratura si identificano le bioraffinerie come la via più promettente per la creazione di una nuova industria, basata su fonti rinnovabili, interna all'Europa [11, 12].

Sebbene il basso prezzo dei derivati dalle risorse fossili ed i processi altamente ottimizzati per produrli restringano notevolmente il mercato dei prodotti *biobased*, la loro produzione (*chemicals* e polimeri plastici) è stata stimata dal *National Non-Food Crops Centre* (NNFCC) nella fine del 2012 pari a circa 50 Mton/y con una quotazione sul mercato di 3,6 miliardi di dollari US [13]. Ultimamente però, complice l'innalzamento del prezzo del petrolio e la richiesta sempre più crescente di prodotti biosostenibili, si stanno aprendo nuove possibilità e di conseguenza le industrie stanno maturando un interesse sempre maggiore per i prodotti derivanti da risorse rinnovabili, diventando un'importante area di ricerca e sviluppo [14].

Una delle istituzioni chiave che si occupa di promuovere la transizione da risorse fossili a biomassa è l'IEA (*International Energy Agency*), tra i cui *agreement*, di particolare rilievo perché focalizzato sulle bioraffinerie, c'è la *task 42* [15] che propone un metodo di classificazione per le *biobased economy*. Tale *task* è naturalmente in relazione con tutte le altre inerenti al macro argomento "*bioenergy*", come schematizzato in figura 1.2.

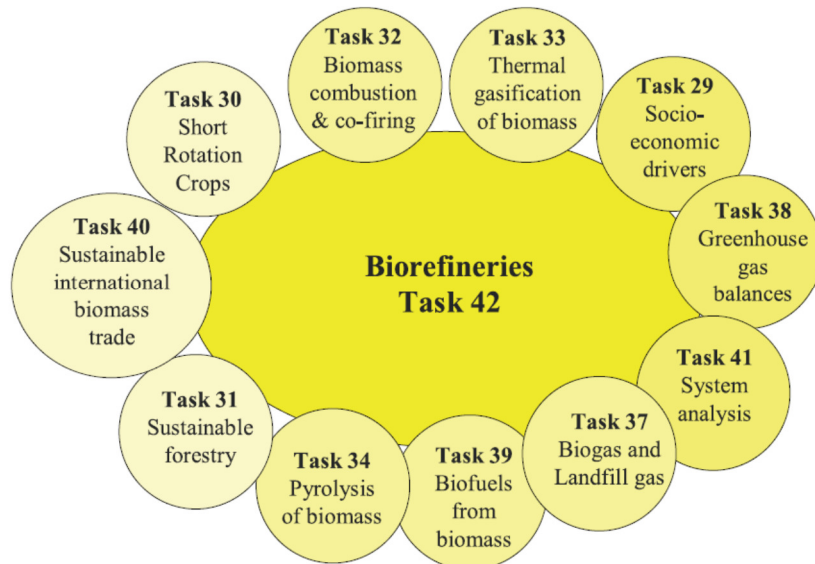


Figura 1.2: rappresentazione schematica delle correlazioni della *Task 42* con le altre *Task IEA Bioenergy* [16].

La figura 1.3, invece, fornisce una panoramica del sistema di classificazione delle bioraffinerie sviluppato all'interno della *Task 42* dalla IEA e approfondito, tra gli altri, da Cherubini F. *et al.* [17]. Tali rappresentazioni consentono di confrontare diversi sistemi di bioraffinerie, migliorando la comprensione dello sviluppo globale e permettendo di identificare possibili lacune nei processi e nelle tecnologie, rendendone quindi possibile l'implementazione.

Quest'approccio di classificazione si basa su quattro peculiarità principali con le quali identificare e descrivere i vari sistemi di bioraffinerie:

- materie prime (es. biomassa come legname, scarti dell'agricoltura, acquacoltura e altri residui di provenienza industriale naturale);
- piattaforme (es. syngas, intermedi fondamentali come zuccheri C5 e C6, lignina);
- prodotti (es. biocombustibili, *biochemicals*);
- processo (es. termochimico, biochimico, meccanico).

Nel seguito saranno presentate le materie prime, le piattaforme di produzione entrando nel merito di quelle che si stanno maggiormente diffondendo, e i prodotti finali.

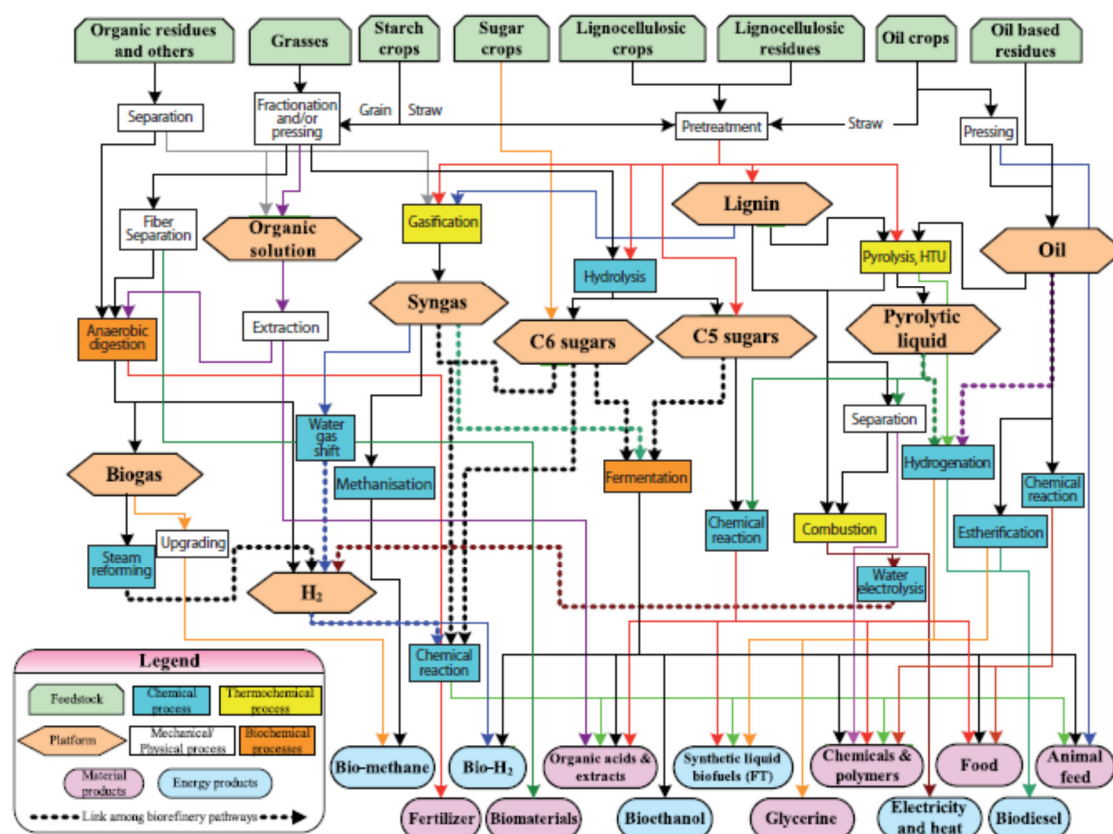


Figura 1.3: Panoramica su cui si basa il metodo di classificazione delle bioraffinerie [18].

1.1 Le materie prime

Per quanto riguarda le materie prime, praticamente qualsiasi biomassa può essere utilizzata, ma le più comunemente impiegate sono l'erba, le colture amidacee (frumento e mais), quelle zuccherine (barbabietola e canna da zucchero), le oleaginose (palma e colza), le biomasse acquatiche (alghe marine, salmastre e di acqua dolce), i residui lignocellulosici (stoppie e paglia) e quelli organici (industriali, commerciali e di post-consumo).

In generale, tutte le biomasse lignocellulosiche sono costituite da tre componenti principali, come mostra la figura 1.4: la lignina, un polimero aromatico, la cellulosa, per lo più costituita da un polimero di glucosio e l'emicellulosa, un polimero di vari zuccheri tra cui glucosio, xilosio, mannosio, arabinosio, ecc.; in base alla varietà, la biomassa contiene anche una minima percentuale di others, costituita per lo più da sali e cenere.

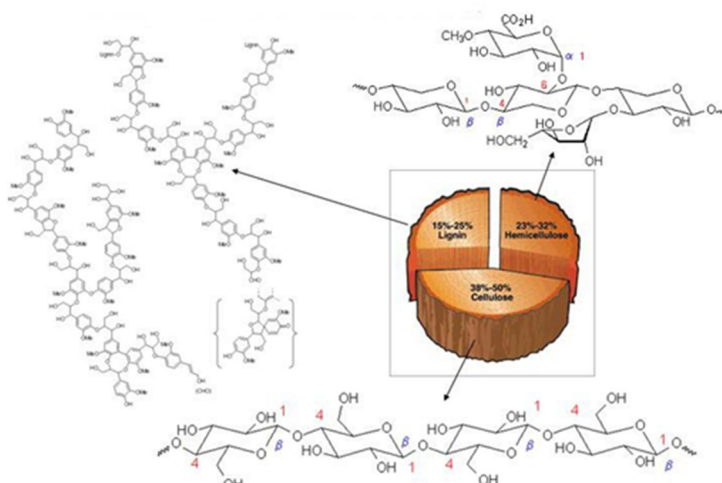


Figura 1.4: composizione della biomassa [19].

Di seguito, a titolo di esempio, si riporta una delle numerose tabelle presenti in letteratura, dove è messa a confronto la composizione di differenti biomasse sulla base dei tre costituenti principali.

Tabella 1.5: composizioni percentuali di diverse biomasse [19].

Biomassa lignocellulosica	lignina (%)	cellulosa (%)	emicellulosa (%)
Hardwoods stems	18-25	40-55	24-40
Softwoods stems	25-35	45-50	25-35
Nut shells	30-40	25-30	25-30
Corn cobs	15	45	35
Grasses	10-30	25-40	35-50
Paper	0-15	85-99	0
Wheat straw	15	30	50
Sorted refuse	20	60	20
Leaves	0	15-20	80-85
Cotton seed hairs	0	80-95	5-20
Newspaper	18-30	40-55	25-40
Waste papers from chemical pulps	5-10	60-70	10-20
Primary wastewater solids	24-29	8-15	-
Swine waste	-	6	28
Solid cattle mature	2,7-5,7	1,6-4,7	1,4-3,3
Coastal bermuda grass	6,4	25	35,7
Switchgrass	12	45	31,4

In letteratura vi sono molteplici studi di idrogenazione catalitica eterogenea di zuccheri derivanti da differenti biomasse lignocellulosiche e concordano che, alcune più altre meno, sono tutte delle ottime candidate [20 - 29], perché nonostante differenzino in reperibilità e composizione, tutte le diverse tipologie sono costituite principalmente da carboidrati, contenuti nella cellulosa e nell'emicellulosa. Per accedervi è necessario uno step d'idrolisi [30 - 34], in presenza o meno di agenti chimici, dove si sottopone il materiale a salti di pressione in temperatura frammentando la struttura della biomassa e rompendo gli oligo- e polisaccaridi in molecole a catena corta, ottenendo, previa filtrazione per separare la lignina, un liquido costituito per lo più da mono- e disaccaridi. Quello presente in maggior quantità è il glucosio, con sei atomi di carbonio, mentre con cinque si ha lo xilosio, anch'esso reperibile dalla biomassa lignocellulosica e molto utilizzato nell'industria chimica per ottenere i corrispettivi alcool zuccherini, denominati anche polioli, su cui si basano numerosi processi che sintetizzano biocarburanti e i più svariati prodotti chimici.

1.2 Le piattaforme di produzione

Il secondo fattore chiave è il modo in cui queste materie prime vengono processate e da questo s'individuano diverse piattaforme che includono intermedi di produzione a singolo atomo di carbonio, come syngas e biogas, composti a cinque o sei atomi di carbonio da amido, zuccheri e cellulosa, correnti miste di composti a cinque e sei atomi di carbonio provenienti da emicellulosa, lignina e piante oleaginose, e soluzioni organiche da erba e liquidi pirolitici. Queste piattaforme primarie possono essere adoperate per produrre un ampio numero di prodotti commerciali, attraverso la combinazione di processi termici, biologici e chimici.

Di seguito si presentano brevemente alcune delle piattaforme in questione:

- **syngas**: o gas di sintesi, è costituito principalmente da monossido di carbonio e idrogeno ed è prodotto sottoponendo la biomassa ad un elevato riscaldamento (sopra i 430°C) in presenza di ossigeno o aria; tale processo è chiamato gassificazione [35]. Dopo averlo purificato, il syngas può essere utilizzato per produrre energia, essere convertito in alcoli a catena breve, in carburante (Fischer-Tropsch diesel) e in *chemicals* vari [36]. Il syngas può anche essere fermentato a metanolo, etanolo, ammoniaca e altre molecole fondamentali, come con il metodo brevettato da Ineosbio [37] che ottiene etanolo grazie a batteri anaerobici naturali.
- **Biogas**: miscela di metano e anidride carbonica per lo più ottenuta dalla digestione anaerobica di biomasse ad elevato contenuto di umidità, come letame, scarti di processi alimentari, del verde e dal trattamento degli effluenti urbani, è ultimamente prodotta anche da *energy crops*, basate su un'ampia e versatile gamma di coltivazioni. Inoltre molti sottoprodotti dell'agricoltura, dell'industria energetica e alimentare hanno bisogno di essere integrati, e la produzione di biogas tramite digestione anaerobica può renderlo possibile, risultando una soluzione economicamente sostenibile e nel rispetto dell'ambiente, in linea con il concetto di bioraffineria [38].
- **Polisaccaridi**: gli zuccheri polimerici vengono estratti da amido, cellulosa ed emicellulosa per poi essere idrolizzati a glucosio (C6), xilosio (C5) e monomeri minori. I monosaccaridi possono essere utilizzati come materia prima per i processi di conversione biologica (fermentazione) o per trasformazione chimica, fornendo accesso a diverse molecole fondamentali:
 - *via fermentativa*: attraverso la fermentazione anaerobica si ottengono diverse molecole fondamentali con le quali è possibile ottenere un notevole numero di prodotti [39]. È stata ampiamente impiegata dall'industria chimica a partire dal ventesimo secolo fino ai giorni nostri coprendo un mercato di bioprodotto pari a circa 8 Mton [40]. In accordo con l'*overview* pubblicato da Frost & Sullivan [41], il mercato globale per i derivati della fermentazione anaerobica nel 2009 è stato di 16 miliardi di dollari US incrementato a 22 nei quattro anni successivi.
 - *via chimica*: i carboidrati a cinque e sei atomi di carbonio possono essere utilizzati in reazioni di disidratazione, idrogenazione e ossidazione per ottenere numerosi prodotti, tra i quali lo xilitolo, l'arabitolio, il sorbitolo, l'acido levulinico e il glucarico, l'idrossimetilfurfurale [42]; tra questi, il composto di maggior consumo è il sorbitolo, di cui viene prodotto un Mton/y ed è utilizzato come ingrediente alimentare, per la cura personale (nel dentifricio) e per impieghi industriali come punto di partenza per numerosi altri prodotti [43, 44].

- Olii vegetali: l'industria oleaginosa, che si basa su oli naturali ricchi di acidi grassi C12 – C18 saturi e monoinsaturi, attualmente, è la maggior produttrice di bioprodotto ed è in forte crescita, infatti, la coltivazione annuale di biomasse oleaginose nel 2011 era di circa 140 Mton, di cui il 20% utilizzato per filiere non alimentari, quali ad esempio la produzione di biocarburanti [45], raggiungendo i 180 Mton nel 2013 [46]. Da questi acidi grassi si possono ottenere ad esempio, le resine alchiliche, gli oli epossidici, l'acido azelaico e numerosi precursori delle plastiche, tra cui l'acido sebacico e l'ammino-undecanoico. Un ampio mercato è ricoperto anche dalle resine polimeriche che si possono ottenere, tra gli altri, dalla polimerizzazione di acidi grassi (poliammide e poliesteri), campo di studio, ad esempio, di Quinzler D. *et al.* [47], il quale ricerca le possibilità per sfruttare completamente il *feedstock*. Invece, Meireles B. *et al.* [48] sottolineano nel loro articolo come le molecole di trigliceridi presenti nella maggior parte delle piante oleaginose siano molto importanti e possano essere utilizzate per le reazioni di trans esterificazione a glicerolo, esteri e acidi grassi. Negli ultimi anni, inoltre, numerose ricerche sono orientate verso l'utilizzo estensivo delle microalghe anche su vasta scala. Attraverso il processo metabolico le alghe accumulano al loro interno lipidi che possono essere utilizzati come materia prima per produrre biodiesel. Tra alghe marine, salmastre e di acqua dolce esistono più di 40 mila specie diverse che possono quindi rappresentare una risorsa rinnovabile e sostenibile per la produzione di *chemicals* ed energia [49]. I vantaggi delle biomasse acquatiche, rispetto a quelle "terrestri", sono molteplici [50, 51]:

- maggior velocità di crescita e riproduzione;
- possono essere coltivate in diverse tipologie di acquitrini senza concorrere con la filiera agricola;
- per la loro crescita sono sufficienti sole, anidride carbonica, acqua e nutrienti organici minori;
- il loro ciclo di vita è omogeneo per tutto l'anno;
- non sono costituite da lignina difficile da degradare.

Il supporto delle industrie gioca un ruolo fondamentale nella possibilità di rendere attuabile lo sviluppo di queste tecnologie e permettere l'apertura di nuovi mercati [52].

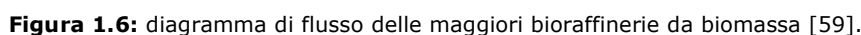
- Soluzioni organiche: con questa piattaforma s'intendono le bioraffinerie che impiegano biomasse umide fresche, come erba comune ed erba medica, trifogli o ad esempio cereali non maturi e quindi non utilizzabili nella catena alimentare. Il primo passaggio, comune a tutti questi processi che utilizzano biomassa umida, prevede una diminuzione meccanica del contenuto di acqua tramite pressatura (es. pressa a vite) ottenendo due differenti intermedi: un liquido ricco di nutrienti (la soluzione organica) e la torta, costituita per lo più da fibre lignocellulosiche. Entrambi sono un buon punto di partenza processabile in bioraffineria:

- *soluzione organica*: contiene numerosi composti importanti, quali polisaccaridi, proteine, amminoacidi liberi, acidi organici, minerali, ormoni ed enzimi a seconda che la biomassa sia utilizzata come materia prima fresca o insilata (prodotto di una tecnica per la conservazione del foraggio, che si realizza acidificando la massa vegetale per opera di microrganismi anaerobi, allo scopo d'impedire a microrganismi alteranti e potenzialmente tossici di proliferare all'interno della massa vegetale). I polisaccaridi e le proteine solubili, principali composti di queste soluzioni organiche, possono essere utilizzati come terreni per le fermentazioni o per produrre mangimi; o ancora per sintetizzare *chemicals* o biocarburanti. Ma i prodotti finali più convenienti da soluzioni organiche rimangono l'acido lattico e i suoi derivati come proteine, amminoacidi, bioetanolo ed energia via digestione anaerobica;
 - *fibre lignocellulosiche*: sicuramente utilizzabili come mangimi freschi in pellet, possono anche essere impiegati come materia prima per altre piattaforme (C6, C5, syngas, lignina). I derivati dalle fibre di erba sono ora in una fase d'introduzione nel mercato (es. materiale isolante) e alcune tecnologie sono state implementate a dimensione d'impianti pilota e industriali [11]. I restanti liquidi e solidi organici possono essere facilmente impiegati per produrre biogas, dal quale ottenere calore ed elettricità. Di conseguenza, in genere, si prevede un'integrazione con un impianto di digestione anaerobica nel caso di progettazione di una bioraffineria basata su materie prime organiche umide.
- Lignina: è un'opportunità per le bioraffinerie basate sulle biomasse lignocellulosiche, perché corrisponde al 30% in peso e al 40% del contenuto energetico di queste ultime, che sono una materia prima sicuramente abbondante, rinnovabile e sostenibile [53]. Inoltre, grazie alla sua struttura, la lignina può ricoprire un ruolo fondamentale come nuova materia prima per le industrie chimiche nel campo dei composti aromatici e per le bioraffinerie [54]. La quota maggiore del consumo mondiale di lignina, circa il 67%, è dedicato all'utilizzo come disperdente per esempio nelle costruzioni, mentre il restante per applicazioni come legante e adesivo, ma anche nell'estrazione mineraria, come alimento per animali e in agricoltura [55]. Il suo impiego per la produzione di *chemicals* è reso difficoltoso dall'elevato contenuto di sali, particolato, composti volatili e dall'elevata variabilità dei pesi molecolari dei componenti, ma la ricerca sta ottenendo buoni risultati anche in questa direzione [56, 57, 58].

1.3 I prodotti finali

Il terzo ed ultimo fattore chiave riguarda i prodotti finali delle bioraffinerie: vi sono *chemicals* e polimeri *bio-based* ormai prodotti da diversi decenni, come l'acido citrico, altri prodotti di più recente introduzione, come l'etilen e il propilen glicole e prodotti attualmente in fase di sviluppo. La maggior parte di questi può essere considerata sia come prodotto finito sia come intermedio di lavorazione, in base al tipo di piattaforma sviluppata; proprio in questa flessibilità dei prodotti sta una delle potenzialità chiave delle bioraffinerie.

Con la figura 1.6 si vuole fornire un'idea generale della moltitudine di questi intermedi e prodotti finali.



A fronte di questa complessità, nel seguito sono riportati e approfonditi solo i composti strettamente correlati all'argomento trattato in questo lavoro di tesi:

- etanolo - C_2H_6O : è un alcool che può essere prodotto a partire da materie prime agricole molto comuni, come la canna da zucchero, le patate, la manioca ed il mais. C'è un notevole dibattito su quanto il bioetanolo sarà realmente utile in sostituzione alla benzina: le preoccupazioni maggiori circa la sua produzione e utilizzo si riferiscono principalmente all'aumento dei prezzi dei generi alimentari a causa della grande quantità di terra arabile necessaria per le colture, così come il bilancio energetico e l'inquinamento dell'intero ciclo di produzione di etanolo, in particolare dal mais [60, 61]. A causa dell'influenza che ha l'opinione pubblica sugli andamenti del mercato, numerose aziende stanno finanziando la ricerca nel settore, e ultimamente alcuni di questi dubbi possono essere dissipati con i recenti sviluppi sulla produzione e la commercializzazione di etanolo cellulosico di seconda generazione [62] che, essendo prodotto impiegando comuni fibre di cellulosa [63, 64], è un'importante promessa anche secondo l'Agenzia internazionale per l'energia [65].
- Etilene - C_2H_4 : è il composto di partenza per la produzione di numerose bioplastiche che nel prossimo futuro andranno a sostituire quelle tradizionali provenienti dal petrolio [66, 67]. In uno studio svolto da Helmut Kaiser Consultancy [68] si prevede un mercato pari a circa 6 miliardi di dollari US nel 2015, che raddoppierà ulteriormente entro il 2025. Tra queste, le principali sviluppate saranno il polietilene ad alta e bassa densità (HDPE e LDPE) e a catena lineare (LLDPE), il polivinilcloruro (PVC) e il polietilentereftalato (PET).
L'etilene è prodotto mediante *cracking* della bionafta, la quale è uno scarto di molti processi di sintesi di biocarburanti, come ad esempio il Fischer-Tropsch da materia prima rinnovabile, o per deidratazione del bioetanolo [69]. La produzione di etilene nel 2013 fu di 135 Mton [70], e il prezzo attualmente si aggira sui 1350 dollari US per Mton [71]. Nel 2007, SolcayInupta ha annunciato la costruzione di un impianto di produzione di etilene (60 kton/y) da canna da zucchero per sintetizzare bioPVC [72].
- Etilen glicole - $C_2H_6O_2$: è un diolo il cui principale utilizzo è la co-polimerizzazione con l'acido tereftalico per ottenere il PET, generalmente impiegato per produrre bottiglie di plastica e fibre tessili. La possibilità di sintetizzare etilen glicole da risorse rinnovabili ha permesso a molte compagnie di impiegare bioPET nel campo del *packaging* diventando un interessante e rilevante campo di ricerca; una delle maggiori è la Smithers Pira [73], ma anche Coca Cola e Danone hanno adottato il bioPET per le loro bottiglie *water-grade* [74, 75, 76]. La Teijin Fibers ha annunciato di voler aumentare notevolmente la sua produzione di fibre e tessile di bioPET portandola a 30 kton nel 2012 e incrementarla ulteriormente a 70 kton nel 2015 [77]. Infine, una rilevante spinta alla ricerca viene da parte della casa automobilistica Toyota, che intende usare

bioPET come materiale di rivestimento dei veicoli e per altri componenti in plastica interni alle vetture, collaborando con altre aziende, tra cui la Chemtex Italia in veste di *engineering*, per lo sviluppo di un impianto da 100 kton/y di etilen glicole da bioetanolo di prima generazione a Kaohsiung, Taiwan [78, 79]. Quelle citate finora sono solo alcune delle aziende interessate a questo campo di ricerca, ma ce ne sono molte altre impegnate in questa medesima direzione. Altri impieghi sono quelli che accomunano i glicoli e che vengono riportati nel seguito, sebbene per molte applicazioni il più indicato sia il propilen glicole.

- Propilen glicole - $C_3H_8O_2$: è un diolo adoperato per molteplici utilizzi [80], incluse applicazioni industriali quali resine di poliestere insature, soluzioni di raffreddamento, antigelo e di sbrinamento degli aeroplani, liquidi idraulici e per i freni, fluidi termovettori, vernici e rivestimenti. Infine, per propilen glicole a elevate specifiche di purezza, vi è mercato anche nel campo delle fragranze, della cosmesi, dell'igiene personale e delle formulazioni farmaceutiche, nei generi alimentari e aromi, mangimi per animali d'allevamento e domestici [81, 82, 83].
- Glicerolo - $C_3H_8O_3$: tradizionalmente prodotto per saponificazione o trans esterificazione degli oli, il glicerolo, sebbene abbia anch'esso proprietà antigelo, è principalmente impiegato in preparazioni mediche, farmaceutiche e per la cura personale, ma soprattutto per migliorare la scorrevolezza, la lubrificazione e come umidificante. Nell'industria alimentare è utilizzato come dolcificante, contribuendo inoltre a preservare bevande ed alimenti. L'indice glicemico basso e la sua via metabolica, lo rendono adatto a diverse diete. Le direttive Europee atte alla diminuzione dell'utilizzo dei carburanti fossili a favore dei biocarburanti, hanno fatto sì che vi fosse un significativo incremento di produzione di biodeisel, e di conseguenza di glicerolo, il quale è il principale sottoprodotto. Poiché la domanda del mercato esistente di glicerolo è bassa, sebbene fosse di 2 Mton nel 2011 e ci si aspetta una crescita fino a 3 Mton entro il 2018 per un valore complessivo di circa 2,1 miliardi di dollari US [84], il recente aumento della sua produzione ha creato una saturazione del mercato e si prevede che entro il 2020, la produzione sarà sei volte maggiore della domanda. Come conseguenza, negli ultimi anni, sono stati esplorati numerosi nuovi campi per impiegare il glicerolo come intermedio di produzione [74, 85]: ad esempio, Wong C. *et al.* [86] suggeriscono il suo utilizzo per sintetizzare glicoli a maggior valore aggiunto, come propilene glicole, via esplorata anche da ChemSystem [87], mentre, Marshall A. *et al.* [88], di farne un *reforming* elettrochimico per ottenere idrogeno. Un'altra via che potrebbe sembrare una valida alternativa è impiegare il glicerolo per la fermentazione e la digestione anaerobica [89, 90, 91]. Naturalmente sono molteplici le vie esplorate da ricercatori in tutto il mondo e queste sono solo alcune rappresentative di quanto diverse possano essere le direzioni intraprese.

- *n*-Butanolo - $C_4H_{10}O$: numerose compagnie commerciano in bio-*n*-butanolo e nei suoi isomeri. La produzione di questo alcool, o meglio coproduzione per via fermentativa assieme ad acetone ed etanolo, avviene tramite un processo storico dell'inizio del ventesimo secolo che ha continuamente dato il via a maggiori sfide nel renderlo sempre più efficiente [92]. L'alto contenuto energetico e la compatibilità con le già esistenti infrastrutture ne fanno un'interessante alternativa come biocarburante [93]. Una miscela di butanolo all'85% in volume può essere infatti utilizzata per alimentare automobili progettate per la benzina senza alcuna modifica al motore. Il butanolo può anche essere impiegato come additivo miscelato al gasolio per ridurre le emissioni di fuliggine. Nell'ultimo decennio si stanno sviluppando anche ricerche per produrre il butanolo e altri alcool con processi alternativi, come quello studiato da Atsumi S. *et al.* [94], i quali impiegano un approccio più ingegneristico con *Escherichia coli*.
- Xilitolo/arabitololo - $C_5H_{10}O_5$: alcool zuccherini isomerici che si ottengono dall'idrogenazione catalitica, rispettivamente, di xilosio e arabinosio, i principali pentosi presenti nell'emicellulosa, la quale costituisce in media circa il 10-40% in peso della biomassa in generale. Lo xilitolo è per lo più impiegato come dolcificante naturale, avendo le medesime proprietà dello zucchero tradizionale, ma con un contenuto calorico inferiore del 40%. Attualmente la maggior produzione di xilitolo è in Cina, mentre l'arabitololo non ha un mercato rilevante e di conseguenza ha una ridotta produzione industriale. Nel 2010, la produzione globale è stata approssimativamente di 900 kton [14]. Xilosio e arabinosio sono ottenibili da biomasse lignocellulosiche, la vera sfida è riuscire a purificare a fondo le soluzioni zuccherine, soprattutto eliminando i composti solforosi, tutto in modo economicamente sostenibile [95, 96]. Negli ultimi anni si stanno sviluppando nuovi impieghi di questi alcool zuccherini come intermedi di reazione, ad esempio, per produrre etilene e propilene glicole. Inoltre si stanno esplorando anche nuove frontiere per reperire gli zuccheri, sfruttando scarti e sottoprodotti di altri processi. Un esempio è l'azienda danese Danisco A/S, società con attività nella produzione di alimenti, enzimi e altri prodotti biologici, nonché una vasta gamma di eccipienti per il mercato farmaceutico. Come si legge sul suo sito internet, Danisco ha recentemente espresso il suo interesse per integrare una cartiera con un processo di purificazione degli zuccheri contenuti nei liquidi di scarto [97]. Infatti, tali liquidi, ricchi di carboidrati, attualmente vengono bruciati per produrre calore ed elettricità a sostegno della cartiera, mentre, l'intento di Danisco, è quello di valorizzarli impiegandoli come materia prima per la produzione di xilitolo. Inoltre, gli zuccheri in questione non sono nella forma polimerica e di conseguenza non necessitano di essere idrolizzati perché già in forma di monomeri, per cui portano ad una diminuzione dell'impatto ambientale superiore al 90%, come sostenuto da Danisco, che ha effettuato una valutazione di *Life Cycle Assessment* (LCA) relativa al suo processo produttivo [98].

- Sorbitolo - $C_6H_{14}O_6$: alcool zuccherino prodotto su larga scala per idrogenazione catalitica del glucosio, copriva un mercato di circa 1,7 Mton nel 2011 e, con un tasso di crescita annuo stimato pari a 3,4%, raggiungerà i 2,2 Mton nel 2018 [99]. Il processo di produzione è piuttosto consolidato ma, ad ogni modo, la ricerca sta indagando su possibili miglioramenti e incrementi dell'efficienza, come lo studio messo a punto da Ahmed M. *et al.* [100], focalizzato sull'ottimizzazione di condizioni operative più blande e/o l'impiego di catalizzatori diversi da quelli attualmente utilizzati a base di nichel [101, 102]. In letteratura si trovano anche metodi di produzione alternativi, come quello messo a punto da Akinterinwa O. *et al.* [103], che prevede una strada fermentativa; però difficilmente queste nuove vie riusciranno a sostituire il processo tradizionale ormai consolidato. Oltre al mercato alimentare, il sorbitolo è anche la materia prima per altri numerosi prodotti come tensioattivi e poliuretani. Inoltre, è trasformato in acido ascorbico (proprietà antiossidanti, 80 kton/y), sorbitano (intermedio di reazione, 50 kton/y), isosorbide (campo medico, 30 kton/y) e per lo più glicoli (900 kton/y) [14].

1.4 Considerazioni conclusive

La continua espansione del campo dei *biochemicals*, biopolimeri e bioraffinerie più in generale, apre un nuovo mercato e incremento della domanda di materie prime, sviluppo di numerose tecnologie e differenti opportunità economiche. Sebbene sia difficile prevedere quali modelli di bioraffinerie, tra quelli precedentemente presentati, potranno avere seguito e realmente trovare uno sbocco nel mercato a livello imprenditoriale, l'attuale stato della ricerca e dell'attività industriale è molto incoraggiante per il settore nel suo complesso.

L'integrazione delle produzioni di *biochemicals* con quelle di biocarburanti in bioraffinerie o sfruttando i liquidi di scarto delle cartiere, ricchi di carboidrati, dipenderà da numerosi fattori, tra cui l'adattabilità con il piano economico della bioraffineria, la flessibilità della tecnologia, le materie prime utilizzate, i costi d'investimento che si sosterranno, la localizzazione dell'impianto e le dinamiche del mercato chimico.

Ad oggi, è il settore del trasporto che sta guidando lo sviluppo e l'implementazione delle bioraffinerie, infatti, per sottostare alla regolamentazione politica mondiale prevista con la firma del protocollo di Kyoto nel 1997, si è reso necessario produrre in breve tempo quantità elevate di carburante rinnovabile, in particolare per il trasporto pesante su strada e per il settore dell'aviazione. Nonostante ciò, i biocarburanti (es. bioetanolo, biodiesel) hanno attualmente costi di produzione, indipendentemente dall'origine, non paragonabili a quelli dei carburanti fossili e quindi sono ancora lontani dall'essere economicamente competitivi. Ciò implica che essi riescano ad entrare nel mercato solo per forzature governative o grazie a incentivi. E' necessario quindi che si arrivi, attraverso la ricerca, a ridurre ulteriormente i costi

di produzione dei bioprodotti per renderli concorrenziali; a titolo di esempio, si propone Anellotech, come una delle tante aziende che stanno investendo nel settore [104].

Un approccio molto promettente per ridurre i costi di produzione, potrebbe essere l'implementazione di "*biofuel-driven biorefineries*" che producano principalmente biocarburanti ma che co-producano anche prodotti con un certo valore aggiunto (*chemicals* per esempio) in un sistema integrato ed efficiente, in analogia, come si diceva in precedenza, con le raffinerie petrolchimiche. Il valore aggiunto di questi co-prodotti renderebbe possibile la produzione di biocarburanti a costi di mercato competitivi rispetto all'attuale prezzo delle materie prime [105] e questo sarebbe un approccio più efficiente per la valorizzazione della biomassa in modo completo, come risorsa per un futuro basato sulle bioraffinerie [7].

La figura 1.7, riporta un esempio di "*biofuel-driven biorefineries*" integrata e mostra in generale la possibile struttura basata su materie prime agricole, attorno alla quale si sviluppa una estesa produzione di *biochemicals*. I valori presenti in essa rappresentano indicativamente i potenziali in miliardi di dollari US di ciascun settore.

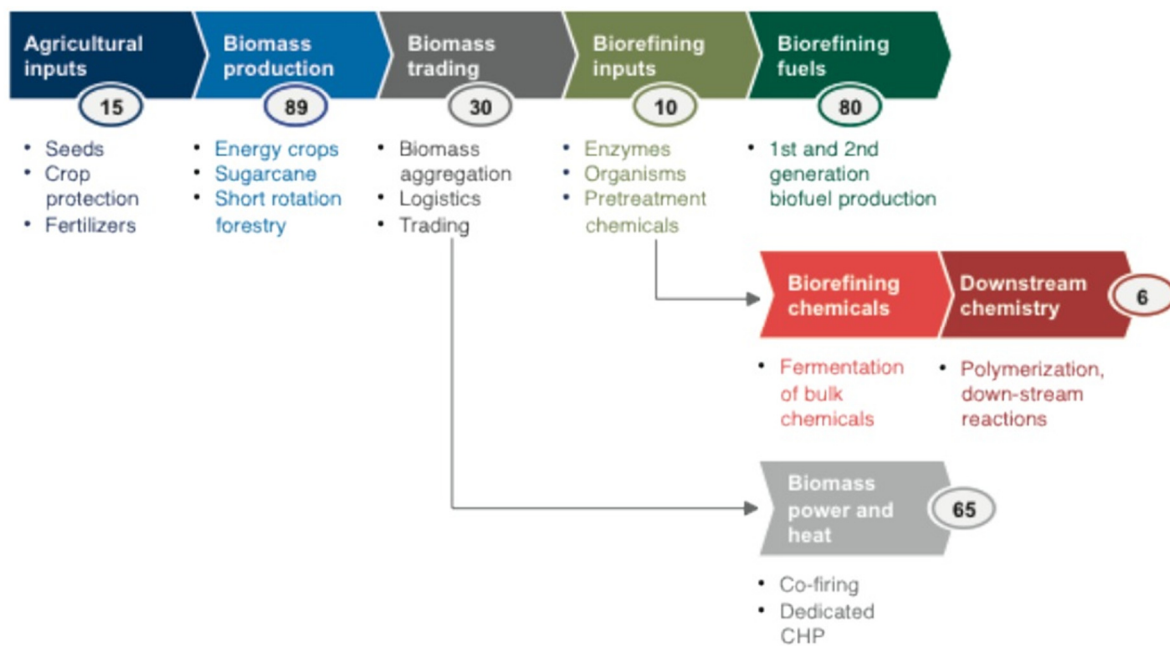


Figura 1.7: "*biofuel-driven biorefineries*" [106].

Nel 2010 Bakker R. [40] ha svolto uno studio in cui ha considerato numerose piattaforme di produzione di biocarburanti, analizzandole, sia singolarmente, sia all'interno di bioraffinerie di co-produzione di *biochemicals*, sotto l'aspetto tecnico, economico ed ecologico. La principale conclusione dell'intera indagine è il fatto che i costi dei biocarburanti possono essere ridotti del 30% impiegando strutture di co-produzione, confermando che per realizzare un'economia biosostenibile di successo è necessario sviluppare bioraffinerie integrate con differenti processi, rinnovando quando possibile, le infrastrutture già esistenti. Sulla linea guida di Bakker R., nel 2011 PepsiCo ha annunciato l'intenzione di costruire il primo impianto bio completamente integrato [107], ma finora si è trattato solo di un progetto e non è ancora stato realizzato.

Inoltre c'è un aspetto che ancora non è stato citato e che è quanto meno doveroso riportare come spunto di discussione: numerose valutazioni LCA di diversi *biochemicals* prodotti con le attuali tecnologie, mostrano che notevoli riduzioni di gas a effetto serra (GHG, *GreenHouse Gas*) possono essere raggiunte, rispetto all'industria petrolchimica, grazie a un sempre maggiore sviluppo dell'industria basata sulle biomasse, dell'impiego di energie rinnovabili e biocarburanti. Sebbene ci si possa aspettare che anche l'industria petrolchimica diventi più competitiva adottando misure che portino ad un maggiore rispetto ambientale, difficilmente riuscirà a ridurre le emissioni tanto che esse diventino paragonabili a quelle delle bioraffinerie. Albertcht J. *et al.* [12] hanno sollevato un'importante considerazione, cioè che spesso i GHG sono ridotti maggiormente processando la biomassa per ottenere bioprodotto, piuttosto che per produrre energia e che quindi, in queste circostanze, i prodotti da processi biologici dovrebbero essere favoriti. Poiché non tutti i prodotti hanno le medesime emissioni, è necessario comunque svolgere attente valutazioni e analisi LCA basate su dati realistici. Numerosi autori hanno ottenuto dettagliate stime riguardanti le possibilità di ridurre le emissioni da GHG se, i *chemicals* in generale, fossero ricavati da risorse rinnovabili in bioraffinerie [5, 6, 108].

Sebbene sia sempre maggiore lo sviluppo di "economie biologiche", dove le biomasse sostituiscono le tradizionali risorse di materie prime, aumentando di dimensione e complessità, non è ancora chiaro se tutti gli aspetti e le opportunità siano stati presi in considerazione, ma solo approfondendo gli studi e la ricerca si potrà dare risposta a ogni quesito.

Considerazioni tecniche sui processi da biomassa

Lo sviluppo tecnologico di un processo di conversione chimica di zuccheri derivanti da biomassa lignocellulosica potrebbe sembrare, ad una prima analisi, un procedimento senza particolari difficoltà. Infatti, nella maggior parte dei casi si tratta di applicare tecnologie di conversione già esistenti ad un *feedstock*, dal punto di vista compositivo, macroscopicamente simile. Prendendo ad esempio l'operazione di idrogenazione degli zuccheri ad alcool zuccherini, si tratta di una tecnologia già industrializzata e della quale esistono vari impianti produttivi nel mondo.

Andando però ad analizzare più nel dettaglio la questione, ci si accorge velocemente del fatto che un processo da biomassa lignocellulosica è ben più complesso.

Innanzitutto, dal punto di vista della "qualità", in termini di composizione, del *feedstock*: infatti, nei processi convenzionali di conversione degli zuccheri, il *feedstock* proviene dalla lavorazione della parte "migliore" della pianta, come lo sciroppo estratto dalla canna da zucchero o la pannocchia di mais. Questo fatto permette di ottenere un liquido quasi esclusivamente composto da zuccheri, a differenza di quanto avviene partendo dall'intera biomassa, dove le componenti non-zuccherine quali la lignina, gli estrattivi e i sali inorganici, portano ad un prodotto che, nel migliore dei casi, è composto solo per metà da zuccheri.

Questa caratteristica ha come diretta conseguenza che un processo di conversione di un prodotto ottenuto da biomassa lignocellulosica necessiterà di un adattamento tecnologico, dal punto di vista della purificazione, essendo necessario rimuovere un maggiore quantitativo di composti potenzialmente dannosi, o dal punto di vista della conversione, dovendo renderla più

“tollerante” alla presenza di composti non zuccherini, che spesso sono la causa della disattivazione del catalizzatore, sia questo chimico o biologico.

Sempre mantenendo il confronto con i processi già esistenti, un altro punto di distinzione è quello delle taglie di impianto, in una duplice accezione: come taglia di impianto complessivo e come dimensione della capacità produttiva.

La prima è legata a quanto si è già detto prima rispetto alla composizione del feedstock; infatti, se i processi esistenti usano estratti principalmente zuccherini e molto concentrati, gli stream da biomassa lignocellulosica sono generalmente piuttosto diluiti, a causa della ingente quantità di acqua contenuta nella materia prima vegetale e/o vapore utilizzato nei processi di cottura, tenendo sempre conto della presenza di una componente zuccherina non elevata. Ne consegue quindi che, per avere una identica produttività, le varie unità di un impianto che lavora con stream di origine lignocellulosica avranno dimensioni maggiori, che comporteranno quindi costi di investimento superiori.

L'altro lato è relativo al differente uso che si fanno di certi prodotti: prendendo sempre il caso degli alcool zuccherini ottenuti per idrogenazione degli zuccheri, come si è detto, si tratta di una tecnologia di cui esistono già degli impianti commerciali. Infatti, la capacità produttiva mondiale dei due principali composti di questa categoria, sorbitolo e xilitolo, supera il milione di tonnellate annue. Se però pensiamo all'utilizzo di questi composti come intermedi per la successiva produzione di glicoli, e dell'utilizzo di questi glicoli per sostituire gradualmente i loro corrispettivi di origine fossile, è facile valutare come la produzione richiesta di alcool zuccherini per questi scopi sia di almeno un ordine di grandezza superiore. La diretta conseguenza è che devono essere ripensate anche le tecnologie di conversione richieste, in particolare in questo caso passando da dei reattori discontinui con capacità fissa a dei reattori continui che permettono maggiori produttività per unità di tempo.

In ultimo, un altro aspetto da tenere presente, in questo caso facendo il parallelo con i convenzionali processi che partono da feedstock fossili (es. petrolio, gas naturale) è quello del prodotto finale. Infatti, nella gran parte dei casi attuali di produzione di chemicals da biomassa in sostituzione dei corrispettivi da petrolio, il processo di conversione chimica è differente. Questo porta quindi ad avere anche una differente qualità e quantità di sottoprodotti, con la necessità di studiarne l'influenza sul prodotto finale e, nel caso, di sviluppare nuove tipologie di raffinamento.

2.1 Il Gruppo Mossi & Ghisolfi

Un esempio concreto dello sviluppo di nuovi processi per la produzione di chemicals a partire da biomassa lignocellulosica ci viene dalle attività intraprese negli ultimi anni dal Gruppo Mossi & Ghisolfi. Il Gruppo M&G è stato fondato nel 1953 a Tortona (Alessandria) da Domenico Mossi e Vittorio Ghisolfi e sin dall'inizio, l'azienda si è occupata della produzione d'imballaggi di plastica ed è leader nell'innovazione applicata al settore del PET, dell'ingegneria e dei prodotti

chimici rinnovabili derivanti da biomasse non alimentari, con sedi negli USA, America Latina, Asia e Europa.

Le attuali principali attività del Gruppo si articolano nei seguenti business:

- sviluppo e produzione di PET, principalmente per applicazioni di packaging;
- biocarburanti e prodotti chimici derivanti da biomasse non alimentari e sviluppo ingegneristico di tali impianti.

In maniera da intercettare la tendenza globale della ricerca sullo sfruttamento delle biomasse, con la società Biochemtex c'è stato l'ingresso nel settore del rinnovabile che ha portato a numerose attività di ricerca e sviluppo di processi per la produzione di carburanti e *chemicals* da biomassa, svolta nei due centri ricerche di Rivalta Scrivia (AL, ITA) e Sharon Center (OH, USA).

Da questo è stato sviluppato il processo Proesa[®], che permette di produrre etanolo da biomasse lignocellulosiche come scarti agricoli (paglia di grano, bagassa di canna da zucchero) o colture energetiche (*Arundo Donax*, sorgo). Per dimostrare su scala pre-commerciale il processo, nel 2011 è stata intrapresa la costruzione di un impianto, di capacità nominale di 40 kt/y di etanolo, a Crescentino (VC, ITA), inaugurato nel 2013. Questo è stato il primo impianto al mondo costruito per produrre bioetanolo di seconda generazione su scala commerciale mediante conversione enzimatica.



Figura 2.1: viste dell'impianto di bioetanolo di Beta Renewables [109].

Sono anche stati avviati progetti di collaborazione con alcune delle principali società di *biotech*, che lavorano nello sviluppo di piattaforme di conversione biotecnologiche degli zuccheri a *chemicals* di interesse industriale. Tra queste possiamo citare Genomatica, per la produzione di 1,4-butandiolo, Codexis, per i *fatty alcohols*, Amyris, per il farnesene, e Gevo, per l'iso-butanolo.

Biochemtex sta inoltre sviluppando internamente anche altre nuove tecnologie volte a produrre *biochemicals* di seconda generazione impiegati in numerosi settori industriali; tra queste vi sono la tecnologia GREG per la trasformazione degli zuccheri in glicoli, e la tecnologia MOGHI per la conversione della lignina in composti aromatici.

2.1.1 La tecnologia Proesa®

Come introdotto, Proesa® è il principale progetto nel campo dell'utilizzo di biomassa lignocellulosica. Uno dei vantaggi fondamentali di questa innovativa tecnologia è la possibilità di ottenere carboidrati ad elevata purezza con un costo inferiore rispetto ai processi di prima generazione, considerando inoltre che questi zuccheri possono essere facilmente convertiti in biocarburanti e/o *biochemicals* di seconda generazione.

Proesa® integra un'elevata efficienza energetica con un'operazione di pretrattamento (senza l'aggiunta di additivi chimici) e un'idrolisi enzimatica che riduce la viscosità dello *stream*. Il pretrattamento è studiato al fine di rompere la matrice lignocellulosica e, in questo modo, ridurre le difficoltà della digestione da parte degli enzimi, evitando allo stesso tempo di co-produrre composti di degradazione potenzialmente dannosi per i trattamenti successivi, come acido formico e furfurali. L'idrolisi enzimatica, invece, contribuisce alla diminuzione di viscosità convertendo la cellulosa e l'emicellulosa, rispettivamente, in monomeri di zuccheri C6 e C5. Inoltre è stato sviluppato garantendo massima flessibilità, con la possibilità di impiegare, come citato in precedenza, diversi tipi di materie prime e massimizzare la produzione degli zuccheri.

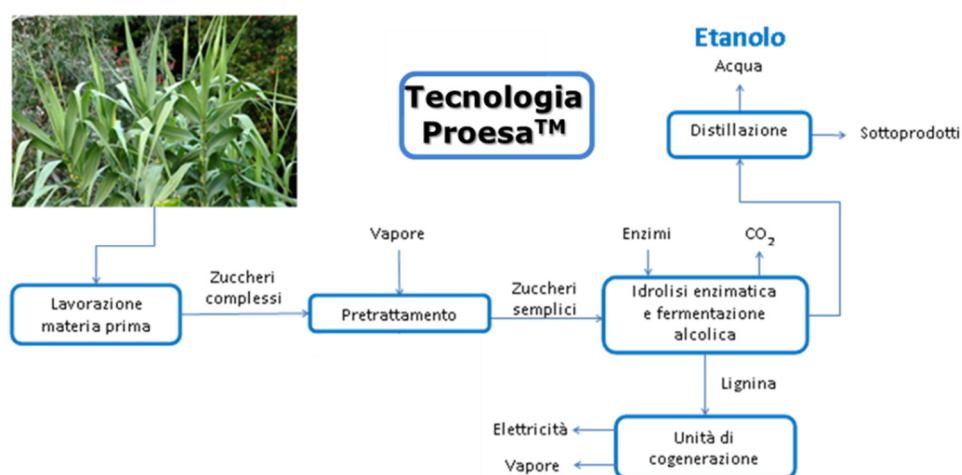


Figura 2.2: schema di processo della tecnologia Proesa®.

Come mostra la figura 2.2, la tecnologia Proesa® si basa su quattro step principali:

- il pretrattamento consiste in "cotture" multiple della biomassa seguite da salti di pressione, utilizzando vapore saturo per rompere le interazioni tra lignina, cellulosa e emicellulosa. Grazie a questo pretrattamento, vi sono i vantaggi di utilizzare unicamente vapore e acqua (evitando l'aggiunta di agenti chimici), garantire un'alta efficienza di separazione di cellulosa ed emicellulosa senza la necessità di ulteriori pretrattamenti meccanici e una ridotta formazione di inibitori;
- l'idrolisi della cellulosa e dell'emicellulosa è un passo delicato dei processi di seconda generazione; molto importante è prevedere un'efficiente liquefazione del materiale pretrattato per assicurare un flusso costante e continuo di materiale, non attuabile con

sistemi tradizionali: questo, in Proesa[®], è possibile grazie a brevi tempi di permanenza e materiali con *dry matter* fino al 30% wt/vol. L'enzima impiegato in questa fase è sviluppato *ad hoc* da Novozymes, gruppo multinazionale biotech danese;

- il secondo step microbico è la fermentazione alcolica, dove i monomeri degli zuccheri precedentemente ottenuti, in ambiente leggermente acido e a circa 30 - 35°C, vengono metabolizzati con conseguente rilascio di bioetanolo e CO₂:

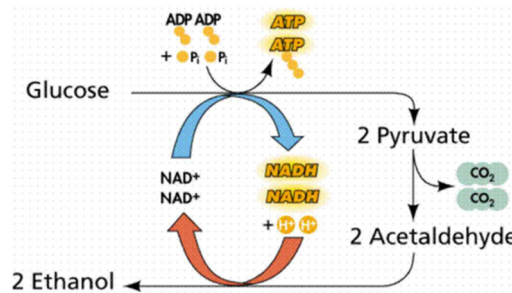


Figura 2.3: ciclo metabolico fermentativo per la produzione di bioetanolo.

- Infine, il bioetanolo è estratto dal brodo di fermentazione per distillazione.

La possibilità di ottenere liquidi con diverso grado d'idrolisi dei carboidrati è il punto chiave che rende la tecnologia Proesa[®] versatile e quindi integrabile sia con piattaforme biologiche che catalitiche, per produrre combustibili e/o prodotti chimici, come mostra la figura 2.4.

Tra le piattaforme riportate rientra la produzione di glicoli, affrontato con il progetto GREG, il quale, oggetto di questo studio, sarà illustrato dettagliatamente nel seguito di questo capitolo.

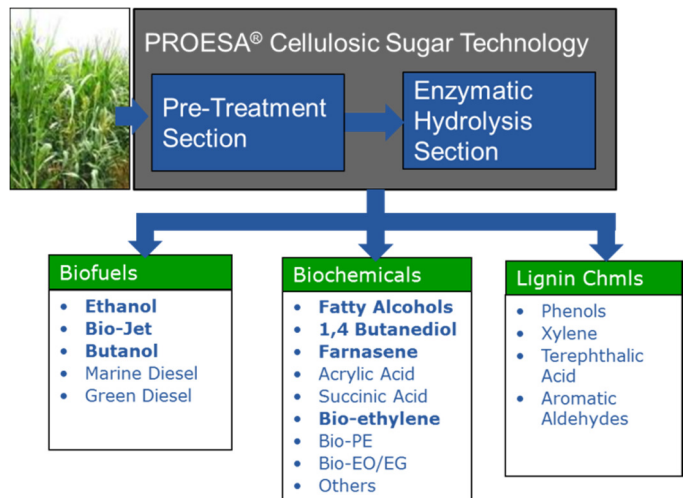


Figura 2.4: principali piattaforme integrabili con la tecnologia Proesa[®].

2.1.2 Il processo GREG

Come brevemente illustrato nel primo capitolo, l'etilene glicole (EG) è un composto organico ampiamente usato come antigelo per veicoli di autotrazione e un precursore di polimeri, come il PET, che è comunemente usato in fibre sintetiche e *packaging* per bevande e alimenti.

Il consumo mondiale di EG è di oltre 22 milioni di metri cubi all'anno, con una crescita che dovrebbe superare gli 1,6 milioni di metri cubi per anno nella prossima decade [110].

Negli ultimi anni l'interesse per lo sviluppo di una filiera più sostenibile e alternativa al petrolio ha investito il settore delle plastiche. Di particolare rilevanza è stata la creazione nel 2012 del

Plant PET Technology Collaborative (PCT), un consorzio fondato e composto da Coca-Cola, Procter & Gamble, Nike e Ford per lo sviluppo e la commercializzazione di PET di origine vegetale. Il consorzio è nato dopo il successo nella progressiva commercializzazione a partire dal 2009 da parte di Coca-Cola di un nuovo tipo di packaging, la Plant Bottle™, la cui origine è al 30% biologica: infatti l'intera porzione di etilene glicole, appunto il 30% in peso, deriva da etanolo prodotto da fermentazione di canna da zucchero, mentre il restante 70%, corrispondente all'acido tereftalico, resta di origine fossile.

Se dal punto di vista di marketing la mossa di Coca-Cola è risultata un grande successo mediatico, la sostenibilità di Plant Bottle™ a livello commerciale è lontana dall'essere ideale. Infatti, non solo l'etilene glicole è in competizione con la filiera alimentare, ma la sua filiera prevede il trasporto di etanolo dal Brasile all'Asia, dove sono collocati gli impianti di India Glycols e Toyoya Tsusho, le uniche due società con impianti per la conversione di etanolo a etilene glicole, e il successivo ritorno dell'EG prodotto nelle Americhe per la produzione di PET, accumulando un *carbon foot print* assolutamente non sostenibile.

In maniera da risolvere questi aspetti che ne limitano lo sviluppo commerciale, e anche a completare la conversione del PET a 100% biologico, Coca-Cola continua a promuovere iniziative, sponsorizzando vari progetti di sviluppo.

Il Gruppo Mossi & Ghisolfi, rappresentando uno dei principali fornitori di PET per Coca-Cola, ha sfruttato le conoscenze sviluppate da Biochemtex nella produzione di *fuels* e *chemicals* da biomassa lignocellulosica, per lanciare le proprie iniziative interne.

In questo contesto, in Biochemtex nasce il progetto GREG, *GReen Ethylene Glycol*, il cui obiettivo è appunto la produzione di bioEG da liquidi purificati provenienti da biomassa lignocellulosica. Questa tecnologia ha l'ulteriore vantaggio di produrre anche un'altra importante molecola, l'1,2-propilen glicole (PG), il quale, largamente impiegato nell'industria cosmetica e dei materiali, aumenta il valore aggiunto del processo.

Lo spunto da cui è stato sviluppata la tecnologia GREG è la disponibilità, tramite la tecnologia Proesa®, di uno stream secondario di processo, ricco in emicellulosa solubilizzata, ottenuto durante la cottura della biomassa. Questo *stream*, normalmente non valorizzato nella produzione di etanolo, risulta invece ottimale per il processo GREG, che lo sfrutta come corrente di ingresso.

Di conseguenza, la produzione di seconda generazione di etanolo e di glicoli sono parallele e non competitive come mostra la figura 2.5.

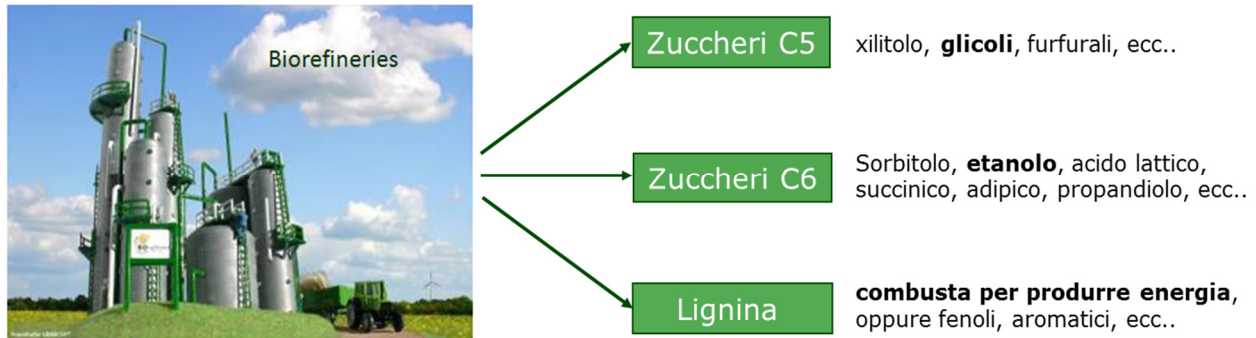


Figura 2.5: bioraffineria in Biochemtex.

Il processo GREG è diviso in tre sezioni, ciascuna delle quali è composta da diverse parti secondo lo schema successivo:

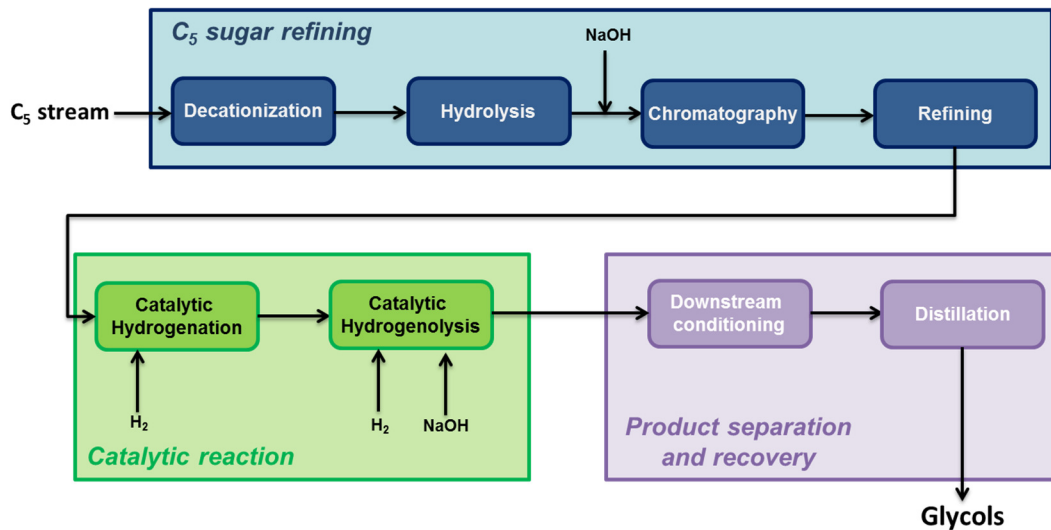


Figura 2.6: schema del processo GREG.

La prima sezione ha lo scopo di produrre una corrente ricca in xilosio monomerico, libera dalle impurità presenti nello stream lignocellulosico in ingresso e sufficientemente pura per essere inviata all'unità catalitica, dove la frazione zuccherina è convertita prima nel suo corrispondente alcool, lo xilitolo, al fine di ottenere poi una miscela di glicoli, principalmente composta da EG e PG. Questa miscela è in seguito purificata da co- e sottoprodotti delle reazioni catalitiche per ottenere EG alla purezza adatta per essere polimerizzato e PG per essere venduto e utilizzato in altri processi.

Nel seguito si procede con una descrizione più dettagliata delle tre sezioni.

Il liquido di partenza deriva da una corrente lignocellulosica ricca di xilo-oligomeri, il cui contenuto e la composizione nell'emicellulosa possono variare notevolmente a seconda della biomassa trattata (*Arundo Donax*, palma, ontano, miscanto, ecc) e della sua origine (tecnologia Proesa® a base vegetale, industria della cellulosa e della carta, ecc). La corrente d'ingresso è filtrata per rimuovere le impurità solide e quindi concentrata a valori di *dry matter* (DM) pari a circa 10-15% wt/vol, in modo da ottimizzare l'efficienza complessiva dell'impianto.

In seguito è previsto uno step di scambio cationico con passaggio su resine acide forti, necessario per abbassare il pH della corrente fino a circa 1, allo scopo di soddisfare i requisiti dell'alimentazione per l'idrolisi acida. Il processo di scambio cationico è effettuato in condizioni ambientali standard e le resine esaurite vengono rigenerate con una soluzione acquosa di acido cloridrico. Successivamente, gli oligomeri C5 vengono scissi in monomeri di xilosio in un reattore PFR (*Plug Flow Reactor*) in condizioni d'idrolisi, secondo lo schema di reazione semplificato riportato nella figura 2.7.

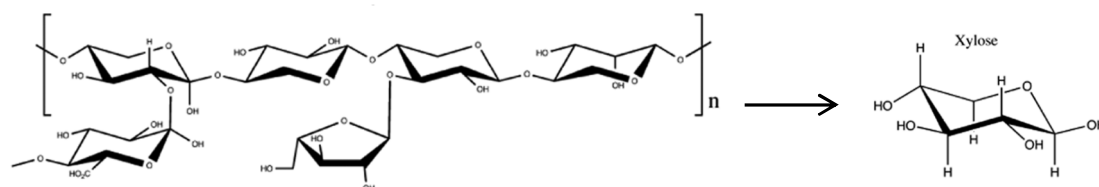


Figura 2.7: idrolisi degli oligomeri in monomeri di xilosio.

Le condizioni operative dell'idrolisi devono essere ottimizzate in funzione della biomassa trattata: la temperatura può variare tra 130 e 170 °C, mentre il tempo di contatto è, di solito, di alcuni minuti.

La concentrazione della corrente di alimentazione è poi portata ad un più elevato DM, e il suo pH incrementato fino a un valore pressoché neutro, per aggiunta di soluzione d'idrossido di sodio, per soddisfare i requisiti dell'unità cromatografica (ISMB, *Improved Simulated Moving Bed*). L'operazione di concentrazione è solitamente eseguita sotto leggero vuoto, per evitare di dover riscaldare fino ad alte temperature il liquido, con conseguente rischio di degradazione degli zuccheri.

I monomeri di xilosio ottenuti dall'idrolisi, vengono separati dai composti indesiderati derivanti dalle biomasse (principalmente sali e acidi organici) nell'unità di cromatografia ISMB e, successivamente, inviati alla sezione catalitica. L'unità ISMB si compone di quattro colonne e permette una purificazione cromatografica in continuo, unendo a un'alta purezza, un elevato rendimento. La separazione degli zuccheri dai sali avviene sfruttando la diversa affinità dei composti rispetto la fase stazionaria, cioè la resina presente nelle colonne.

Grazie ad una corretta successione delle quattro colonne, di cui tre operative e una in rigenerazione/lavaggio, agendo su alcuni parametri fondamentali, come la portata del liquido, quella dell'acqua e il rapporto tra purificato e residuo, e controllando per ciascuna colonna la densità e la conducibilità elettrica del liquido presente in essa, è possibile ottenere una buona separazione dei componenti contenuti nella corrente di partenza. La purificazione finale della corrente zuccherina avviene per adsorbimento delle impurità residue su un letto di carbone attivo.

La parte principale del processo consiste in due reattori consecutivi a letto catalitico fisso, operanti in regime fluidodinamico di tipo *trickle* (TBR, *Trickle Bed Reactor*). Gli zuccheri monomerici, nel primo reattore sono idrogenati cataliticamente ai rispetti alcool zuccherini, i quali vengono a loro volta convertiti in una miscela di glicoli (principalmente EG e PG) nel

secondo reattore, grazie alla reazione catalitica di idrogenolisi che avviene con l'aggiunta d'idrossido di sodio.

I due reattori lavorano indicativamente a temperature di 100 e 200 °C rispettivamente ed entrambi sono mantenuti in atmosfera di idrogeno ad alta pressione. Le condizioni operative sono state ottimizzate per garantire una totale conversione degli zuccheri agli alcool, e una elevata selettività degli alcool a EG e PG. I principali sottoprodotti indesiderati e prodotti di reazione minori, come i butandioli (BDOs) e il glicerolo, sono poi separati nella sezione finale di purificazione dei glicoli.

La figura 2.8 illustra, semplificato, il *pathway* di reazione voluto:

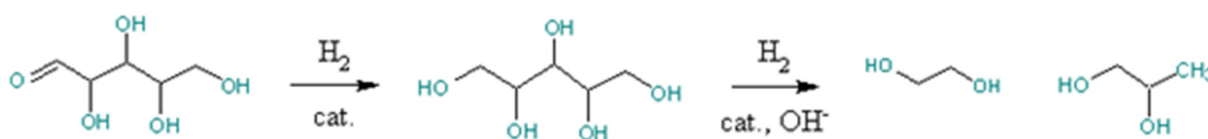


Figura 2.8: successione delle due reazioni catalitiche di idrogenazione e idrogenolisi.

La miscela di glicoli ottenuta dalla sezione di catalisi è ricca di acqua, la quale è rimossa in una semplice colonna impaccata e, grazie al suo punto di ebollizione molto più basso rispetto a quello dei composti in miscela, si raggiunge una separazione pressoché completa. L'evaporazione viene eseguita sotto leggero vuoto, per impiegare temperature minori ed evitare una possibile degradazione degli alcool zuccherini presenti in miscela.

Il liquido è poi inviato a un evaporatore a film sottile, dove si ottiene una totale separazione dei composti leggeri (principalmente EG, PG e BDOs) dai sottoprodotti più pesanti.

Infine si utilizza un'unità di distillazione per separare i restanti composti con volatilità simile, al fine di ottenere un EG ed un PG con adeguati gradi di purezza.

2.2 Considerazioni conclusive

I due esempi forniti di tecnologie sviluppate o in via di sviluppo da parte del Gruppo Mossi & Ghisolfi sono naturalmente solo una piccola parte dei progetti che sono attualmente portati avanti dai principali gruppi chimici nel mondo.

In questi due casi, alle sfide tecnologiche, alcune delle quali sono state descritte nel paragrafo introduttivo di questo capitolo, si unisce anche la difficoltà economica di competere con i corrispettivi prodotti fossili, considerando che etanolo e etilen glicole hanno costi di produzione inferiori ai 1000 \$/ton. Infatti, analizzando quali tra i processi di produzione di biochemicals, indistintamente se di prima o seconda generazione, stanno avendo un reale sviluppo industriale, si può notare come solo quelli che hanno prodotti ad alto valore aggiunto, tendenzialmente superiore ai 2000 \$/ton, siano riusciti per il momento ad imporsi. Un esempio da citare è sicuramente la produzione di acido succinico per fermentazione degli zuccheri tramite vari tipologie di microorganismi, con tre impianti commerciali aperti tra Europa e USA

da società come BioAmber e Myriant e joint ventures tra DSM/Roquette e Basf/Purac negli ultimi tre anni, per una capacità produttiva totale superiore alle 50.000 ton/anno.

Un lato interessante che i progetti del gruppo M&G hanno, e che per il momento non ha esempi equivalenti nelle attività di altri gruppi, è quello di essere già un primo esempio di bio-raffineria: infatti, come già accennato, le due tecnologie Proesa e GREG, partendo da due stream diversi ottenuti nel processo di cottura della biomassa, sono complementari e permettono quindi di produrre più prodotti partendo da un'unica unità di biomassa.

Prima parte
Analisi bibliografica

L'idrogenazione catalitica degli zuccheri

Come accennato nel primo capitolo, l'idrogenazione catalitica selettiva di carboidrati ai loro corrispettivi alcool zuccherini è una delle principali piattaforme tecnologiche di conversione chimica a cui il mondo delle bioraffinerie si sta interessando [111].

Il Dipartimento di Energia degli Stati Uniti ha indicato, già nel 2004, che con la valorizzazione delle biomasse possono essere ottenute una serie di molecole partendo dalle quali è immaginabile sviluppare un'intera nuova piattaforma di chimica rinnovabile [112]. Tra queste molecole vi è, ad esempio lo xilosio, che si propone come punto di partenza per la produzione di numerosi prodotti chimici, in particolare il corrispondente alcool zuccherino, lo xilitolo, che possiede interessanti caratteristiche, quale ad esempio un potere dolcificante superiore a quello del saccarosio e quindi può rappresentare una valida alternativa allo zucchero tradizionale, ed essere impiegato per un'ampia gamma di applicazioni industriali nei settori alimentare, farmaceutico, cosmetico e chimico-plastico (resine sintetiche) [113, 114, 115]. Altri derivati sono ad esempio l'acido xilarico, che può trovare applicazioni nell'industria cosmetica e plastica, e i glicoli, quali etilen glicole, 1,2-propilen glicole e glicerolo, che possono essere impiegati come alternative ai loro equivalenti derivati dal petrolio.

In larga scala, gli alcool zuccherini sono prodotti principalmente per idrogenazione catalitica eterogenea di carboidrati estratti dall'emicellulosa, ovvero aldeidi a cinque e sei atomi di carbonio; queste reazioni sono convenzionalmente condotte in un reattore discontinuo trifasico *slurry* con Raney nichel come catalizzatore. Le condizioni operative indicativamente utilizzate nella maggior parte degli studi presenti in letteratura sono una temperatura compresa tra gli

80 e i 150°C, una pressione di idrogeno tra 20 e 100 bar, l'utilizzo di acqua come solvente principale della reazione e tempi di reazione variabili tra 0,5 e 3 ore [116, 117, 118].

I maggiori produttori al mondo di xilitolo sono:

- la multinazionale scandinava Danisco, recentemente acquisita da Dupont, che lo commercializza con il brand *XIVIA™*;
- il gruppo francese Roquette, che, oltre allo xilitolo commercializzato sotto il nome di *XYLISORB™*, produce, sempre per idrogenazione catalitica, anche sorbitolo, mannitolo e maltitolo;
- il gigante multinazionale statunitense Cargill, che lo sta gradualmente introducendo nel mercato americano, rimasto indietro nell'utilizzo di alcool zuccherini per applicazioni legate all'industria alimentare.

Nel caso di Danisco e Roquette, lo xilosio utilizzato nella conversione a xilitolo proviene da processi di idrolisi di materiali legnosi, quali ad esempio la betulla, mentre la produzione di Cargill è basata sull'utilizzo di sciroppo di mais, la cui componente di xilosio viene separata da quella di glucosio e fruttosio.

Anche se, come è stato detto, lo xilitolo è già un prodotto commerciale, il suo uso come precursore per produrre i glicoli richiederebbe un drastico aumento della capacità industriale. Infatti, il volume di produzione corrente stimato, che era a circa 125 kton/y nel 2012 e il cui prezzo medio era di 4,5 - 5,5 dollari per chilo di xilitolo, per un mercato annuale stimato di circa 340 milioni di dollari [119, 120, 121], richiederebbe di essere aumentato di almeno 15 - 20 volte, in modo da essere in grado di influire sul mercato globale di glicoli, che rappresenta attualmente più di 25 Mton/y [122].

Pertanto, l'industria e la ricerca stanno attivamente cercando di incrementare la produttività complessiva e aumentare la sostenibilità del processo di produzione dello xilitolo, contesto in cui questo lavoro di dottorato rientra, con l'obiettivo di aumentare la conoscenza sulla reazione di idrogenazione catalitica diretta dello xilosio a xilitolo.

La figura 3.1 mostra il meccanismo completo della reazione principale e delle possibili reazioni parallele e consecutive.

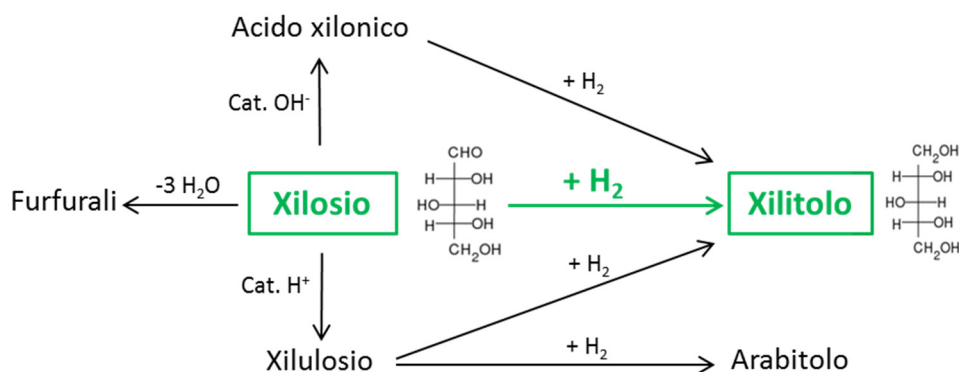


Figura 3.1: reazione di idrogenazione catalitica dello xilosio [123].

Come si può osservare dalla precedente figura, la reazione diretta di xilosio a xilitolo non è l'unico cammino possibile, infatti in ambiente basico si può ottenere lo xilitolo per idrogenazione dell'acido xilonico, mentre in ambiente acido per riduzione dello xilulosio. In questo secondo caso si può originare anche il suo isomero strutturale, l'arabitol. Invece, per deidratazione dello xilosio si cambia il tipo di reazione ottenendo i furfurali.

La maggior parte degli studi presenti in letteratura affronta però l'idrogenazione catalitica del glucosio a sorbitolo, perché è lo zucchero maggiormente presente in natura e di conseguenza il più sfruttato: l'*International Starch Institute* dichiara un mercato di oltre 800 kton/y [124], quindi più di sei volte maggiore di quello dello xilitolo. La figura 3.2 riporta le possibili reazioni secondarie individuate da Kusserow B. *et al.* [102] nel corso di numerose prove sperimentali.

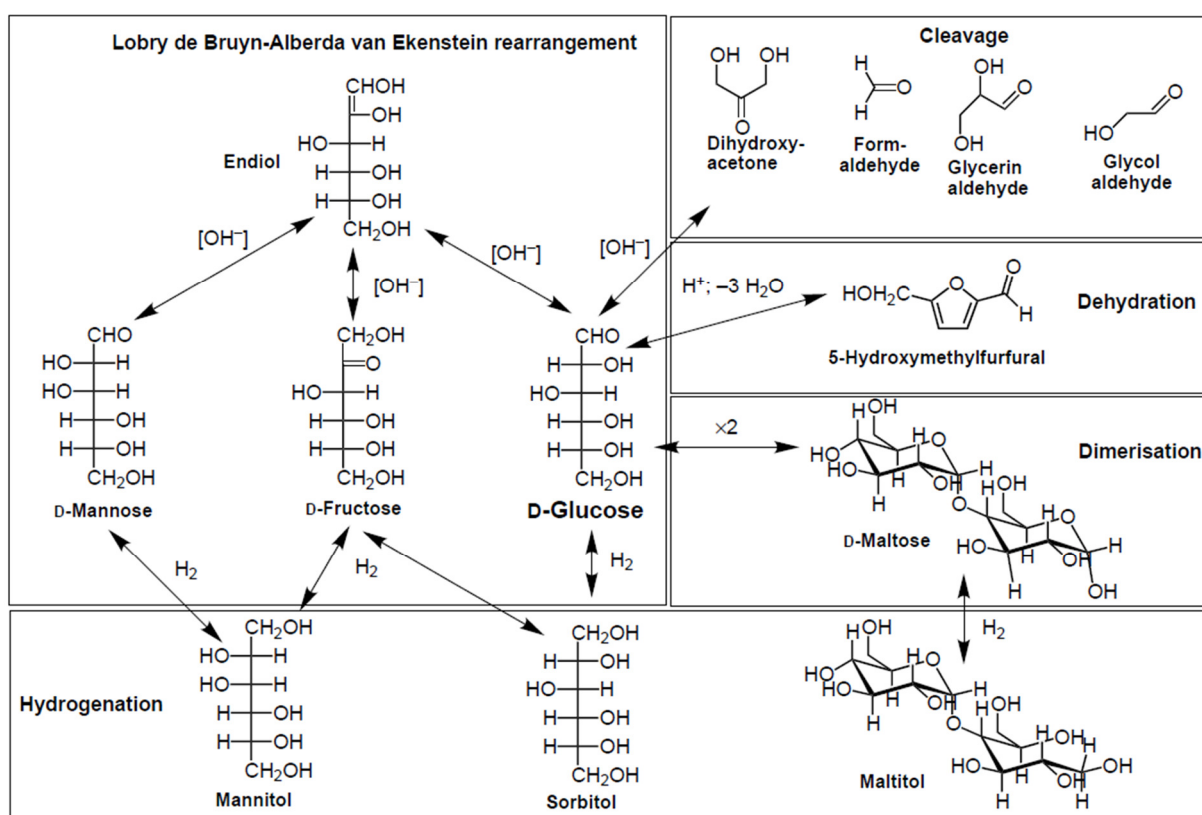


Figura 3.2: reazione di idrogenazione catalitica del glucosio [108].

Al fine di questa trattazione introduttiva sulla reazione di idrogenazione, si può considerare che le caratteristiche e quindi le condizioni operative e i cammini di reazione del glucosio e degli altri zuccheri siano molto simili a quelli dello xilosio e per questo motivo si farà riferimento a carboidrati in generale, comprendendoli tutti.

3.1 Le diverse tipologie di catalizzatori

La storia della studio della reazione di idrogenazione catalitica degli zuccheri trae origine nel 1912 da alcuni report di Ipatieff V. [125, 126, 127], il quale tentò di ottenere alcool zuccherini dalla conversione di diversi monosaccaridi in alta pressione di idrogeno e alta temperatura (84

bar e 100-135°C). Tuttavia, i primi studi dettagliati sull'idrogenazione degli zuccheri si sono avuti solo negli anni '30 e sono stati incentrati sull'utilizzo di catalizzatori al nichel supportati su farine fossili, mostrando come il nichel sia un metallo attivo ed adatto a questo tipo di reazioni [128, 129, 130]. Di conseguenza negli anni successivi, soprattutto a scopo industriale, sono stati pubblicati diversi brevetti sull'idrogenazione degli zuccheri ad alcool zuccherini [131, 132] e molti di questi riguardano l'impiego di catalizzatori del tipo Raney nichel [133, 134, 135, 136]. Sharma A. [117], utilizzando tale tipo di catalizzatore, ha raggiunto una conversione di xilosio pari all'88%. Le condizioni operative impiegate corrispondono ad una temperatura di 140°C, una pressione di 25 bar di idrogeno, una velocità di agitazione di 420 rpm, una quantità di catalizzatore pari al 3% rispetto alla massa di xilosio presente in soluzione, un pH della soluzione pari a 7,5 e una concentrazione di xilosio pari al 50 g/L, sostenendo che una concentrazione maggiore influisce negativamente sul contatto tra le molecole di xilosio ed idrogeno in prossimità della superficie del catalizzatore.

Allo scopo di diminuire la quantità di fase attiva metallica richiesta per la reazione, rispetto ad un sistema non supportato come quello di tipo Raney, la ricerca è stata successivamente indirizzata all'applicazione di supporti alternativi quali SiO₂, ZrO₂, TiO₂ o combinazioni dei precedenti.

Con catalizzatori Ni/SiO₂, Li Hu. *et al.* [137] hanno ottenuto buone prestazioni in termini di conversione dello xilosio ma sono incorsi nel fenomeno di lisciviazione del metallo e alla conseguente disattivazione del catalizzatore in tempi rapidi; invece, Schimpf S. *et al.* [138] mostrano che impregnando il catalizzatore con un complesso di nichel e etilendiammine, dopo riduzione si ottengono particelle di nichel di dimensione media di 2-3 nm con le quali si ottengono conversioni pari a 19 - 45% e selettività a xilitolo pari a 81 - 92%wt, senza avere lisciviazione del metallo; anche Geyer R. *et al.* [139] hanno raggiunto buoni risultati in assenza di lisciviazione, impiegando supporti a base di ossidi di titanio e zirconio.

Kusserow B. *et al.* [102] hanno compiuto un approfondito studio per indagare i limiti di disattivazione e lisciviazione dei catalizzatori commerciali a base di nichel, mettendo a confronto diverse metodologie di sintesi (*wet impregnation*, *incipient wetness impregnation* e precipitazione sol-gel) e differenti supporti (SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂). Le condizioni operative utilizzate per la reazione di idrogenazione di una soluzione di glucosio al 50% in peso sono state di 120°C, 120 bar di idrogeno e 0,5 g di catalizzatore. Il catalizzatore supportato su allumina e preparato per *wet impregnation* ha fornito la maggiore conversione (40%), confrontabile con quelle di catalizzatori commerciali, mentre la selettività a sorbitolo è stata inferiore di qualche punto percentuale (88%wt vs. 92%wt). Le migliori performance sono state spiegate grazie all'analisi con XRD, che ha mostrato una dimensione media delle particelle di nichel minore rispetto a quelle degli altri catalizzatori (2,2 nm). Anche il Ni/Al₂O₃ preparato per *incipient wetness* ha portato a buoni risultati ma inferiori di circa il 5% sia in conversione che in selettività e la dimensione media delle particelle di nichel è risultata pari a 4,7 nm. I catalizzatori con ossido di titanio e di zirconio hanno mostrato conversioni di circa 20% e

selettività a sorbitolo dell'80%wt. Tra questi, il catalizzatore supportato su TiO_2 e sintetizzato per impregnazione ha evidenziato una elevata attività, nonostante presentasse una dimensione media delle particelle di nichel pari a 9,7 nm. In molti casi, i catalizzatori preparati per *wet impregnation* hanno dato migliori risultati rispetto ai medesimi sintetizzati per *incipient wetness*, mentre il catalizzatore preparato con metodo sol-gel non ha convertito glucosio in sorbitolo e le analisi con BET hanno rivelato una dimensione media dei pori inferiore a 2 nm, da cui è stato ipotizzato che fosse troppo piccola per un effettivo trasporto di glucosio all'interno del catalizzatore. In tutte le prove svolte da Kusserow B. *et al.* è stata osservata lisciviazione del metallo.

In letteratura, vi sono anche brevetti inerenti all'utilizzo di nichel non supportato: ad esempio Darsow G. [140] ha impiegato polvere di nichel e cobalto, miscelati o loro leghe, e ha addizionato anche ferro o altri composti, tra cui cromo, molibdeno e tungsteno [141, 142], ottenendo buoni risultati.

Benché con differenti forme e supporti, grazie al basso prezzo di mercato, il nichel è il catalizzatore maggiormente utilizzato per l'idrogenazione di carboidrati ad alcool zuccherini. Tuttavia l'utilizzo di *stream* di biomasse lignocellulosiche porta alla formazione di sottoprodotti e a frequenti accumuli d'impurezze organiche, che disattivano facilmente i catalizzatori a base nichel, o avvelenano i siti attivi, spesso dovuto alla bassissima resistenza allo zolfo [143]. Un'altra causa comune di diminuzione delle prestazioni di questo tipo di catalizzatore è la lisciviazione del metallo [102], che apporta cambiamenti morfologici superficiali e conseguente drastica diminuzione della resa del processo [144, 145]. Inoltre, a causa dell'effetto cancerogeno e teratogeno [146], è importante che tutto il contenuto di nichel sia rimosso, soprattutto se il prodotto di idrogenazione è adoperato nel settore alimentare, medico o cosmesi; tutto ciò implica l'adozione di operazioni di scambio ionico, filtraggio e cristallizzazione [147], con conseguente incremento dei costi d'investimento e operativi.

Nell'ultimo ventennio, la ricerca sta quindi esplorando diverse tipologie di catalizzatori adatti all'impiego nella reazione di idrogenazione di zuccheri, con numerose combinazioni di fasi metalliche e supporti e con particolare attenzione all'attività e alla sensibilità.

In termini di conversione e selettività per l'idrogenazione degli zuccheri ad alcool, misure specifiche di attività condotte da Hoffer B. *et al.* [148] e Gallezot P. *et al.* [118] hanno mostrato che nelle medesime condizioni operative, il rutenio è almeno 50 volte più attivo rispetto ad altri catalizzatori a base di metalli di transizione del gruppo VIII, come nichel, palladio o rodio, e decisamente più resistente all'avvelenamento da composti organici presenti nelle biomasse lignocellulosiche, risultando quindi una valida alternativa all'impiego del nichel [149, 150, 151]. Inoltre, il rutenio non è soggetto a lisciviazione [102, 108] e la maggior parte delle pubblicazioni concordano sulla possibilità di scegliere condizioni operative meno severe rispetto a quelle usate con il nichel senza perdere in prestazioni [137, 152].

Le prime applicazioni di catalizzatori a base di rutenio per l'idrogenazione di mono- e disaccaridi ad alcool zuccherini possono essere reperite nei brevetti di Boyers G. [153].

Negli anni successivi numerosi studi sono stati svolti con differenti supporti e questi hanno evidenziato che l'attività dei catalizzatori al rutenio è proporzionale all'area superficiale del supporto [154]. Coerentemente con queste evidenze sperimentali, il principale materiale utilizzato come supporto nei catalizzatori per l'idrogenazione di zuccheri a base di rutenio è il carbone attivo, il quale, garantendo un'elevata area superficiale, produce le migliori performance [155, 156, 157]. Hoffer B. *et al.* [148] hanno confrontato l'attività, la selettività e la stabilità di un Ru/C con catalizzatori Raney nichel con quelli dopati con Mo e Cr/Fe. Con i catalizzatori dopati, sebbene si abbia un effetto positivo sulle rese di idrogenazione, dopo alcuni utilizzi si osserva un'elevata lisciviazione del metallo che invece non si riscontra con il rutenio, il quale esibisce inoltre un'attività specifica maggiore. A conclusione dell'articolo viene sottolineato come l'attività sia proporzionale all'area superficiale delle particelle metalliche di rutenio e indipendente dal metodo di preparazione.

Un altro supporto impiegato per l'idrogenazione di zuccheri è la zeolite [158], tradizionalmente utilizzata nei processi di scambio ionico, di adsorbimento e come agente di separazione. È ampiamente impiegata anche come supporto per catalizzatori metallici in varie trasformazioni organiche, grazie alla buona stabilità termica e la natura cristallina. Ha mostrato inoltre elevata attività nell'idrogenazione di vari composti in condizioni blande [159, 160].

In alternativa si trovano in letteratura studi effettuati con supporti di minima porosità. Test di idrogenazione condotti con rutenio supportato su ossido di titanio, con forma cristallina di tipo rutilo al 75%, alla temperatura di 120°C, ha portato alla conversione di glucosio e fruttosio pari al 97% [149]. Conversioni e selettività prossime al 100% sono state ottenute anche testando soluzioni di xilosio e di glucosio con catalizzatori Ru/SiO₂(90wt%)-ZrO₂(10wt%) [167], sintetizzati utilizzando un sale di RuCl₃, ma è stato osservato che per contenuti di cloro superiori a 100 ppm si ha una diminuzione delle performance della reazione. Inoltre, è stato verificato con test di laboratorio, che catalizzatori del tipo Ru/Al₂O₃ non sono adatti per reazioni acquose e che si incorre in disattivazione a causa di modifiche strutturali dell'allumina [162].

3.2 L'impiego di reattori continui

Nella prospettiva dello sviluppo del processo di idrogenazione degli zuccheri su scala industriale, un importante aspetto da valutare è la tipologia di reattore da impiegare. Se convenzionalmente, a causa dell'utilizzo di Raney Ni come catalizzatore, l'idrogenazione veniva svolta in reattori slurry tipo batch o CSTR, solo recentemente, sebbene già in un brevetto degli anni '80 vi siano riportati rudimentali studi al riguardo [163], la ricerca si è orientata verso reattori continui trifasici di tipo *Trickle Bed* perché maggiormente produttivi ed economicamente sostenibili [164].

Un lavoro a cui dare rilievo è senz'altro quello di Gallezot P. *et al.* [118], il quale riporta uno studio di idrogenazione di glucosio al 40% in peso in un reattore continuo da 60 mL. Le condizioni operative impiegate sono di 100°C, 80 bar, flusso di 20 L/h di idrogeno e 36 mL/h.

L'articolo è stato elaborato basandosi su confronti tra tre diversi catalizzatori Ru/C: uno al 1,6% di metallo attivo preparato per scambio cationico e due per adsorbimento anionico al 1,7% e 1,8% di rutenio. In tutti i casi, da verifiche al TEM è emerso che la dimensione media delle particelle di rutenio era al di sotto di 1 nm e distribuite omogeneamente sul supporto. Da sottolineare la durata delle prove, infatti i primi segnali di disattivazione del catalizzatore sono stati evidenziati intorno a 600 ore di conduzione dei test, dimostrando l'affidabilità di catalizzatori Ru/C per l'idrogenazione di zuccheri. Nell'articolo sono riportate conversioni totali e selettività a sorbitolo superiori al 95%wt e inoltre l'autore sostiene che quest'ultimo valore si potrebbe ulteriormente incrementare adottando un minor tempo di residenza del liquido nel reattore, in modo tale da minimizzare reazioni secondarie di epimerizzazione del sorbitolo a mannitolo.

Più recentemente, Jiang Z. *et al.* [165] tra gli altri, hanno usato un reattore *Trickle Bed* per svolgere uno studio cinetico in regime pseudo stazionario dell'idrogenazione di xilosio a xilitolo con catalizzatore Raney nichel. La medesima reazione e nelle stesse condizioni fu studiata anche da Mikkola J. *et al.* [123, 166]; questi ipotizzarono che la parziale bagnatura del letto catalitico da parte del liquido alimentato possa anche essere un beneficio per la reazione, grazie alla conseguente maggiore accessibilità dei siti attivi all'idrogeno e perciò si interessarono più nel dettaglio alla fluidodinamica del sistema.

3.3 I processi alternativi

Mishra D. *et al.* [167] hanno impiegato un catalizzatore misto nichel – rutenio supportato su ossido di titanio che è stato prima impregnato con un precursore al nichel e, dopo calcinazione, nuovamente impregnato con una soluzione acquosa di cloruro di rutenio. I risultati ottenuti nell'idrogenazione di soluzioni di glucosio con questo tipo di catalizzatore evidenziano un aumento di selettività a sorbitolo per diminuzione delle reazioni parallele a fruttosio e mannitolo. Altre prove con il medesimo catalizzatore sono riportate nell'articolo di Yadav M. *et al.* [168], dove sono stati indagati gli effetti della variazione del contenuto di nichel e rutenio sull'idrogenazione di xilosio, indicando come ottimale il catalizzatore Ru(1%wt)/NiO(5%wt)–TiO₂ (conversione 99,9% e selettività 99,8%wt). Anche in questo caso viene sottolineato che la combinazione delle due fasi attive minimizza le reazioni parallele ad arabitolo.

Ci sono anche indagini sull'influenza della polarità data dal solvente e dall'ambiente di reazione al fine di aumentare la solubilità dell'idrogeno in soluzione, alquanto scarsa in acqua, sebbene solventi non polari sfavoriscano quella dello xilosio [169]. Inoltre, allo scopo di incrementare le prestazioni, sono state studiate soluzioni alternative, come l'utilizzo di un trattamento ad ultrasuoni al fine di rompere superficialmente il catalizzatore e fornire nuova superficie attiva man mano che si incorra nella disattivazione di quella originaria [170, 171].

In letteratura sono presenti anche ricerche riguardanti l'idrogenazione di zuccheri con catalizzatori omogenei: ad esempio nel 1973 fu brevettato l'utilizzo di un complesso di rutenio-

trifenilfosfina e un acido forte [172] o, più recentemente, Kolaric S. *et al.* [173] hanno impiegato rutenio-trisolfonato per la sua elevata solubilità in soluzioni acquose. Nonostante i buoni risultati osservati, l'utilizzo di un catalizzatore omogeneo per questo tipo di reazioni resta sfavorito, rispetto a quello di un sistema eterogeneo, per la difficoltà di separare e riciclare i complessi utilizzati.

Un altro approccio che sta trovando grande spazio nella ricerca odierna è quello di modificare il punto di partenza del processo di idrogenazione, non partendo dallo zucchero monomerico già idrolizzato, ma dai corrispondenti oligomeri [174, 175, 176]. A tal proposito, Capik J. [177] ha brevettato un processo in cui si utilizza nichel dopato con ferro e rame, supportato su farina fossile fosfata. Kobayashi H. *et al.* [178], invece, propongono un catalizzatore a base di platino supportato da γ -allumina, con il quale, dopo 24 ore a 180°C e 50 bar di idrogeno, hanno ottenuto conversioni del 80% e selettività ad alcoli del 40%wt, incrementabili a 100% e 65%wt utilizzando *carbon black* come supporto. Zhang J. *et al.* [179], con un catalizzatore Ru/C, in 1 ora a 165°C e 30 bar di idrogeno, hanno raggiunto l'87%wt di resa a sorbitolo, previa aggiunta di basse quantità di H_3PO_4 .

Nonostante i risultati elencati siano senza dubbio di grande interesse, si deve puntualizzare che sono stati principalmente ottenuti partendo da oligomeri sintetici o altamente purificati; l'utilizzo di soluzioni prodotte da biomasse reali, ancor più nel caso di biomasse lignocellulosiche, hanno per il momento limitato fortemente lo sviluppo di questo tipo di processi, a causa dei problemi di rapida disattivazione dei siti acidi dei catalizzatori impiegati per deposizione di materiale organico.

Come detto nelle prime pagine di questo capitolo, la maggior parte degli articoli inerenti l'idrogenazione degli zuccheri si basa su studi svolti con glucosio e alcuni con xilosio, ma, sebbene in piccola parte, vi sono anche lavori condotti impiegando altri zuccheri, quali fruttosio, mannosio, galattosio o arabinosio. Ad esempio, utilizzando le condizioni di reazione fino a qui considerate (80 - 150 °C, 20 - 100 bar di idrogeno e tempi di reazione fino ad alcune ore), Kuusito J. *et al.* [180] hanno svolto test con lattosio ottenendo selettività a lattitolo del 90%wt, così come Mishra D. *et al.* [181] che hanno idrogenato mannosio a mannitolo; entrambi hanno utilizzato catalizzatori al nichel.

In generale, si può affermare che, a meno di differenze più o meno grandi nella reattività, dovute essenzialmente a diverse cinetiche di reazione probabilmente causate dalla dissimile conformazione stereochimica, il processo di idrogenazione catalitica degli zuccheri può essere universalmente applicato a tutti i carboidrati presenti in natura.

3.4 Considerazioni conclusive

Da un'analisi dei dati riportati in letteratura si trovano indicazioni utili e linee guida per progettare processi industriali e catalizzatori metallici specificamente adatti all'idrogenazione di carboidrati in soluzione acquosa ad alcool zuccherini. Tuttavia vi è necessità di maggiori studi sulle interazioni delle biomolecole con superfici metalliche effettuate con strumenti di caratterizzazione avanzati, studi microcinetici e dettagliati modelli teorici. Dal punto di vista cinetico, in generale le reazioni di idrogenazione degli zuccheri seguono un modello di tipo Langmuir-Hinshelwood con energie di attivazione dell'ordine di 20-60 KJ/mol [182, 183]. Tuttavia, come è stato accennato precedentemente, la cinetica può variare in funzione dello zucchero e, soprattutto, della chimica del catalizzatore. Gli articoli che trattano la reazione di idrogenazione dello xilosio si concentrano più sulla cinetica di catalizzatori a base nichel, mentre informazioni specifiche sulla cinetica della reazione in caso di utilizzo di sistemi basati su rutenio sono alquanto scarse, ma evidenziano la sua elevata stabilità rispetto agli altri.

Sono diverse le sfide che devono essere affrontate per la progettazione di catalizzatori da impiegare nella lavorazione di liquidi derivanti da biomassa. Senz'altro, il primo imperativo per una produzione industriale sostenibile è che i metalli presenti nei catalizzatori siano resistenti alla corrosione e non comportino problematiche di tossicità per l'uomo o per l'ambiente. Per questo motivo bisognerebbe evitare metalli di base inclini alla lisciviazione, anche in condizioni riducenti, spesso causata dalla presenza di molecole ossigenate nei liquidi di reazione, le quali hanno elevate proprietà chelanti e possono portare quindi alla formazione di complessi che estraggono le particelle metalliche e gli ossidi dal supporto. Il nichel quindi dovrebbe essere sostituito da metalli del gruppo del platino: tra questi, il rutenio sembra essere il miglior candidato come catalizzatore di idrogenazione grazie alla sua elevata attività catalitica in soluzioni acquose, nonostante il prezzo maggiore rispetto al nichel (ma minore nei confronti di oro e platino). Sono anche stati ampiamente utilizzati supporti carboniosi in molte forme, ed ossidi altamente stabili come TiO_2 , ZrO_2 o SiO_2 , i quali forniscono ulteriori vantaggi pratici rispetto ai carboni in termini di rigenerazione. Dovrebbero invece essere evitati materiali di supporto come le allumine, non adatte a reazioni in ambiente acquoso.

Inoltre, i catalizzatori devono essere il più possibile flessibili e compatibili con un'ampia varietà di solventi impiegati nella lavorazione della biomassa, come acqua, liquidi ionici o fluidi supercritici, ed essere strutturalmente resistenti ai metodi di attivazione, come ad esempio le temperature notevolmente più elevate rispetto alle condizioni operative o la sonicazione.

Infine, siccome la termodinamica delle reazioni di idrogenazione permette spesso la formazione di due o più sottoprodotti, la selettività potrebbe essere regolata impiegando catalizzatori bimetallici, dove il secondo metallo potrebbe essere legato alla superficie di quello primario o direttamente al supporto. Questa soluzione potrebbe portare anche ad aumentare l'attività di reazione, la stabilità alla sinterizzazione e la resistenza all'avvelenamento. Infatti, l'uso di catalizzatori bimetallici potrebbe essere utile per evitare l'adsorbimento sulla superficie

d'impurezze organiche presenti nelle materie prime o formati come sottoprodotti di reazione, ma ulteriori indagini sono necessarie per ampliare la conoscenza sul loro utilizzo.

Per più di un secolo i catalizzatori metallici supportati sono stati oggetto di molte ricerche per ottimizzarne la progettazione e capirne il meccanismo di azione. Da una loro analisi risulta che tuttavia la maggior parte dei dati di letteratura pubblicati finora non fornisce velocità di reazione rigorose che permettano un confronto affidabile tra differenti metalli o dello stesso metallo ma in diversi stati di dispersione e su diversi supporti. La ricerca futura sulla conversione catalitica delle biomasse tramite idrogenazione, e anche per altri tipi di reazione, dovrebbe mirare a fornire velocità di reazione affidabili espresse per area di superficie di metallo o come frequenze di *turn over*, permettendo così di confrontare i catalizzatori e di migliorarne il *design*, com'è stato fatto in passato per il mondo dell'industria basata sul petrolio.

Inoltre, ulteriori studi dovrebbero essere effettuati per valutare i motivi per cui il rutenio è notevolmente più attivo e selettivo; una teoria, presentata da Feibelman P. [184], si basa su calcoli di DFT, i quali hanno mostrato che l'acqua adsorbita sulla superficie (0001) del rutenio è parzialmente dissociata e di conseguenza la superficie è ricoperta da molecole di acqua ma anche da ioni OH^- e H^+ . Questi risultati sono stati giustificati con Scanning Tunneling Microscopy e spettroscopia a raggi X [185]. La dissociazione delle molecole di acqua sulla superficie del metallo potrebbe forse spiegare l'alta attività di idrogenazione del rutenio in mezzi acquosi, ma sono necessari ulteriori studi a sostegno di questa interpretazione.

Infine, uno dei principali problemi per lo sviluppo industriale di processi catalitici atti alla trasformazione e alla valorizzazione della biomassa è la necessità di sviluppare operazioni di purificazione adeguate e sistemi catalitici in grado di far fronte alla presenza d'impurezze residue di materie prime che possono avvelenare la fase attiva con conseguente diminuzione di attività o modifiche nella selettività delle reazioni coinvolte. Una problematica che risulta evidente e che accomuna gli articoli presenti in letteratura è inoltre l'ampio utilizzo di soluzioni sintetiche che non possono simulare completamente il complesso comportamento di liquidi reali provenienti da biomasse lignocellulosiche.

La tabella 3.3 della pagina successiva, riporta le principali aree di ricerca inerenti l'idrogenazione catalitica, indicando il catalizzatore, le condizioni operative di pressione e temperatura impiegate e il carboidrato di partenza.

Tabella 3.3: idrogenazione di carboidrati con catalizzatori a base Ni e Ru.

Pubblicazione	Catalizzatore	T, °C	P, bar	Carboidrati
Idrogenazione eterogenea				
Larcher A. [129]	Ni/farina fossile	110-160	70-110	saccaridi
Kasehagen L. [130]	Ni/farina fossile	150	90-125	monosaccaridi
Capik J. [177]	Ni promoted	140	100	glucosio
Gallezot P. et al. [146]	Raney Ni promoted	130	50	glucosio
Hoffer B. et al. [154]	Raney Ni	120	40	glucosio
Jiang Z. et al. [165]	Raney Ni	110	20-40	xilosio
Li Hu. et al. [137]	Raney Ni, Ni/SiO ₂ , Ni-B/SiO ₂	100-150	50-80	glucosio
Schimpf S. et al. [138]	Ni/SiO ₂	125-150	70-100	glucosio
Geyer R. et al. [139]	Ni/TiO ₂ , Ni/ZrO ₂ , Ni/(TiO ₂ -ZrO ₂)	90-130	50-100	glucosio
Darsow G. [140]	Ni o Co in polvere	60-125	100-500	xilosio, glucosio
Darsow G. [141]	Ni o Co in polvere	40-80	10-400	xilosio, glucosio
Power J. [186]	Raney Ni, Ni/SiO ₂	130-160	60-135	glucosio, polisaccaridi
Kusserow B. et al. [102]	Raney Ni, Ru/C, Ru/Al ₂ O ₃ , Ru/SiO ₂ , Ru/TiO ₂	100	120	glucosio
Hoffer B. et al. [148]	Raney Ni promoted, Ru/C	90-140	30-60	glucosio
Wisniak J. et al. [187]	Raney Ni, Ru/C	100-130	14-55	glucosio, fruttosio
Yadav M. et al. [168]	Raney Ni, Ru/C, Ru/(NiO-TiO ₂)	100-140	30	xilosio
Gallezot P. et al. [118]	Ru/C pellets	100	80	glucosio
Elliott D. [149]	Ru/TiO ₂	100-140	17-130	monosaccaridi
Vanoppen D. [150]	Ru/ossidi vari	80-150	40-120	mono- e disaccaridi
Maris E. et al. [151]	Ru/SiO ₂	100	80	glucosio
Gilman Boyers G. [153]	Ru/C, Ru/Al ₂ O ₃ , Ru/SiO ₂	80-200	10-100	mono- e disaccaridi
Shrotri A et al. [155]	Ru/C	180	60	glucosio
Sifontes H. et al. [157]	Ru/C	90-130	40-60	maltosio, lattosio, arabinosio
Mishra D. et al. [158]	Ru/C, Ru/zeolite	100-140	20-55	xilosio
Arena B. [162]	Ru/Al ₂ O ₃	80-200	10-100	mono- e disaccaridi
Lepper H. [163]	Ru/C	60-200	25-300	monosaccaridi
Kruse W. [188]	Ru/zeolite	100-200	10-150	monosaccaridi
Idrogenazione omogenea				
Andrews M. et al. [189]	[H ₂ Ru(PPh ₃) ₄]	100	20	fruttosio
Kruse W. [172]	Ru-PPh ₃ complex	100-140	3.5	glucosio
Kolaric S. et al. [173]	Ru-TPPTS complex	100	50	glucosio, mannosio

La reattoristica

Molti processi industriali, atti alla produzione di una vasta varietà di prodotti, sono basati su reazioni catalitiche eterogenee che coinvolgono contemporaneamente diverse fasi, come ad esempio reagenti gassosi e/o liquidi in presenza di catalizzatori solidi.

Le reazioni catalitiche gas-liquido sono spesso caratterizzate da un'elevata reattività e quindi, generalmente, il fattore limitante nei reattori trifasici è il trasporto di materia verso la superficie del solido; una caratteristica essenziale di un reattore trifasico è, pertanto, quella di rendere il contatto tra le fasi il più semplice ed efficace possibile, in modo da ottenere un utilizzo ottimale del catalizzatore. Nel corso degli anni, questo aspetto è stato ampiamente studiato e sono derivate diverse possibili configurazioni di tali reattori.

Nel seguito, ci si focalizzerà su reattori trifasici in cui la fase solida è costituita dal catalizzatore; questi, rientrano in due tipologie fondamentali, a seconda che il catalizzatore sia sospeso (reattori *slurry*) o fisso (reattore a letto fisso o monolitico).

Nelle tipologie di reattori *slurry*, le particelle solide di catalizzatore, di solito di dimensioni comprese tra 1 e 200 μm , sono mantenute in sospensione nel liquido per agitazione meccanica, grazie a turbolenze causate dall'alimentazione della fase gas o per effetto di trascinamento dato dall'alimentazione o dal ricircolo del liquido. In alcuni casi, gas e liquido sono immessi assieme in un unico flusso ad alta velocità, in modo tale da promuovere e migliorare il mixing tra le fasi. La quantità di catalizzatore caricabile all'interno del reattore è fortemente limitata dalla potenza dell'agitatore o dall'entità del flusso di gas immesso. Ad ogni

modo, le piccole dimensioni del catalizzatore ne rendono più semplice la movimentazione ottenendo un buon mixing tra le fasi.

Questa tipologia di reattori può operare sia in *batch* che (semi) continuo.

Il controllo di temperatura è relativamente semplice grazie all'elevata quantità di liquido, il quale è la fase continua, ed alla possibilità di utilizzare scambiatori termici, quali camicie esterne o serpentini inseriti all'interno del reattore. Un aspetto problematico di questo tipo di reattore è la necessità di filtrare il liquido in uscita per separarlo dal catalizzatore; tale step sarà tanto più difficoltoso, quanto più piccola sarà la taglia delle particelle di catalizzatore. Nella progettazione di tali tipi di reattore è, quindi, fondamentale scegliere una taglia del catalizzatore che tenga conto, contemporaneamente, della sua movimentazione e del successivo step di filtrazione. In alcuni casi, quali ad esempio i processi che presentano una rapida disattivazione del catalizzatore e che richiedono quindi la sua continua rimozione, tra i diversi tipi di reattore, la tipologia *slurry* è la più indicata, grazie alla possibilità di rimuovere il catalizzatore senza richiedere il fermo del processo.

Il reattore *slurry* ad agitazione meccanica è ampiamente implementato nella chimica fine e nell'industria farmaceutica per idrogenazioni catalitiche selettive, mentre la variante agitata per insufflazione di gas è particolarmente impiegata nei processi di fermentazione.

Per una più dettagliata analisi sui reattori *slurry* in letteratura sono presenti numerose pubblicazioni, tra queste, una completa e dettagliata che incorpora anche la cinetica, gli effetti del trasporto di calore e di materia, procedure di progettazione e *scale-up*, è quella di Chaudhari R. *et al.* [190].

Nel seguito, riferendosi all'articolo di Ramachandran P. *et al.* [191], si entrerà maggiormente nel merito delle tre sotto tipologie in cui possono essere ulteriormente suddivisi i reattori *slurry*, riportate nella figura 4.1.

- Reattori ad agitazione meccanica (fig. 4.1 a): in questo caso il liquido è la fase continua movimentata ininterrottamente da un agitatore meccanico, la cui azione crea turbolenza nel reattore e mantiene le particelle di catalizzatore in sospensione. Di solito la carica di catalizzatore è bassa, la dimensione delle particelle è intorno a 100 μm e che tipicamente il reattore è riempito di liquido all'80% [192]. Questo reattore può operare in *batch*, o in semi continuo, caso in cui il gas è insufflato dal fondo attraverso un distributore e gorgoglia nel liquido, o con la fase liquida alimentata in continuo. L'alimentazione in continuo del gas unita alla sospensione del catalizzatore ad opera dell'agitatore, fa sì che si abbia un miglioramento della dispersione del gas nel liquido. La progettazione di questi reattori è piuttosto semplice: il rapporto altezza/diametro è basso e nel caso si operi in continuo, il tempo di permanenza medio del liquido è determinato dal volume del reattore rispetto alla portata d'ingresso. A causa della costante azione meccanica, da cui dipende la sospensione del catalizzatore, questi

reattori presentano elevati consumi di energia elettrica e quindi elevati costi operativi, e questo pone un limite alla quantità di solido utilizzabile.

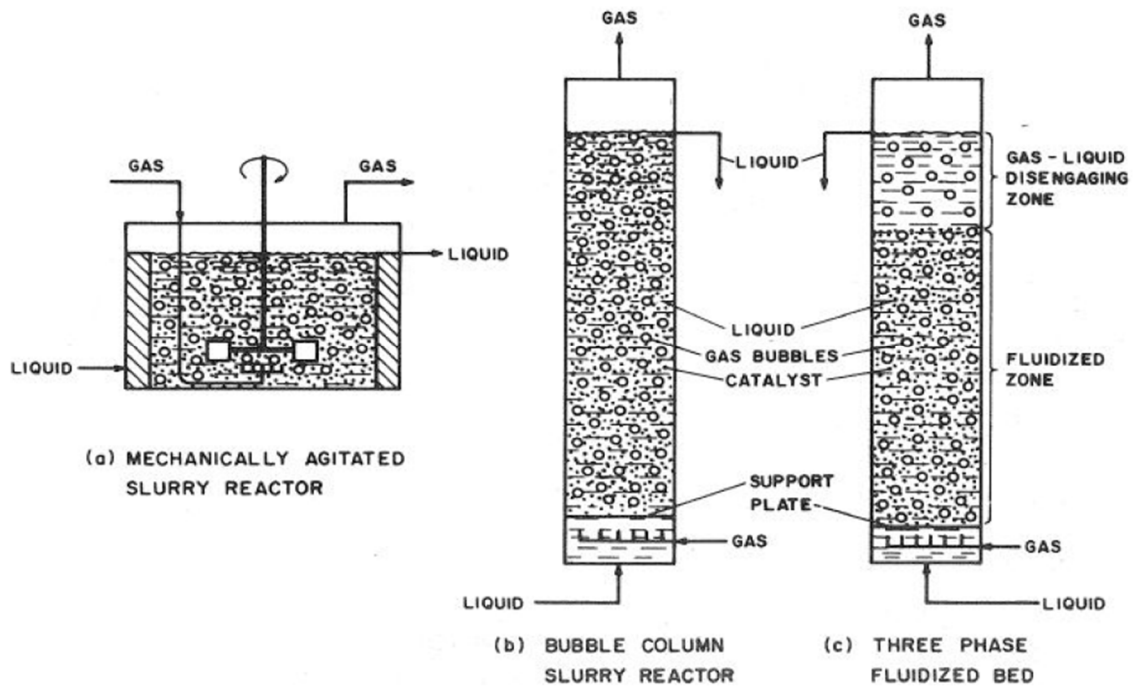


Figura 4.1: tipologie di reattori *slurry* trifasici [191].

- Colonna a bolle (fig. 4.1 b): il vantaggio di tali reattori, rispetto ai reattori *slurry* ad agitazione meccanica, è l'assenza di organi in movimento, che comporta costi operativi più contenuti ed assenza di stress meccanici per il catalizzatore. Il solido è mantenuto in sospensione unicamente dalle turbolenze dovute al gorgogliamento del gas, motivo per cui con tale reattore non è possibile operare in *batch*. La dimensione delle particelle di catalizzatore e la quantità di liquido sono approssimativamente gli stessi del caso precedente. L'assenza di agitazione meccanica però porta ad avere un inferiore mixing tra le fasi, con conseguente minore trasporto di materia; si rende pertanto necessario l'impiego di un elevato flusso di gas per tenere in sospensione la fase solida, il che implica una minore capacità di trasporto di calore. A causa della complessità del regime fluidodinamico la progettazione e lo *scale-up* di tali reattori sono molto impegnativi richiedendo la valutazione contemporanea di diversi parametri. Le colonne a bolle industriali di solito operano con un rapporto altezza/diametro pari almeno a 5 [193]. Inoltre, tendenzialmente la velocità superficiale del liquido è mantenuta ad almeno un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella del gas per evitare eccessivo trascinamento del catalizzatore [194].
- Colonne a letto fluidizzato (fig. 4.1 c): questa tipologia di reattori risulta molto simile alla precedente, con continua alimentazione di gas e liquido in equi-corrente dal basso. La differenza sta nel fatto che in questo caso è il liquido a mantenere in sospensione la fase solida con conseguente rapporto di velocità gas/liquido inferiore rispetto alle altre

tipologie di reattori. Le particelle di catalizzatore sono di dimensione leggermente maggiore di quelle menzionate in precedenza (quindi $>100\ \mu\text{m}$). Anche in questo caso è richiesto un accurato lavoro di progettazione soprattutto nel determinare la velocità superficiale del liquido che deve essere il più possibile simile alla velocità con cui il solido si deposita: si deve evitare il trascinamento del catalizzatore a causa della velocità superficiale del liquido troppo elevata, ma allo stesso tempo si deve garantire un'adeguata fluidizzazione del letto. Il regime fluidodinamico ed i meccanismi di trasporto di calore e di materia sono simili al caso precedente.

Le tipologie di reattori a letto fisso, invece, consistono in colonne cilindriche in cui è inserito il catalizzatore che va a costituire il letto fisso. Questi reattori presentano l'importante vantaggio, rispetto ai reattori *slurry*, di non richiedere una spinta filtrazione al liquido in uscita. Le particelle di catalizzatore, generalmente di dimensione tra 1 e 5 mm, possono essere sferiche, cilindriche o avere forme più strutturate, come ad esempio multilobo. I reattori a letto fisso presentano il vantaggio di poter operare con un elevato carico di catalizzatore, ma presentano rilevanti limitazioni al trasporto di materia liquido-solido, con conseguente scarsa utilizzazione del catalizzatore. Per incrementare il trasporto di materia, e quindi la capacità di utilizzo del catalizzatore, bisognerebbe servirsi di particelle più piccole e quindi distribuite più uniformemente nel letto; queste causerebbero però maggiori perdite di carico all'interno del letto catalitico e di conseguenza costi di compressione superiori. Un'alternativa è l'utilizzo di catalizzatori *egg-shell*, dove la fase attiva si trova nello strato esterno delle particelle. A causa del basso trasferimento radiale di calore, la regolazione della temperatura in tali reattori risulta spesso difficile: è perciò consueto che queste tipologie di reattori siano utilizzate in condizioni adiabatiche [195]. Inoltre, è necessario porre particolare attenzione per evitare una non adeguata distribuzione del flusso di liquido lungo il letto catalitico, che può causare incompleto bagnamento delle particelle, e quindi un utilizzo solo parziale del catalizzatore in alcune parti del letto. Ciò può comportare una riduzione della conversione e un cambiamento delle selettività con conseguente perdita di resa globale del processo. Per le reazioni fortemente esotermiche, bisogna considerare la possibilità di formazione di *hot spot* con pericolose conseguenze di *runaway reactions*. Per di più, questa tipologia di reattori non è adatta nel caso di processi con reazioni che formano precipitati, i quali si andrebbero a depositare ostruendo il letto catalitico, causando significativi aumenti di perdite di carico e inoltre la necessità di frequenti fermi impianto per rigenerare il catalizzatore avvelenato a causa dei depositi sulla superficie delle particelle. Dal punto di vista economico, i costi d'investimento di un reattore a letto fisso sono piuttosto bassi.

Riprendendo l'articolo di Ramachandran P. *et al.* [191], anche i reattori a letto fisso si possono suddividere in ulteriori sotto tipologie riportate nella figura 4.2.

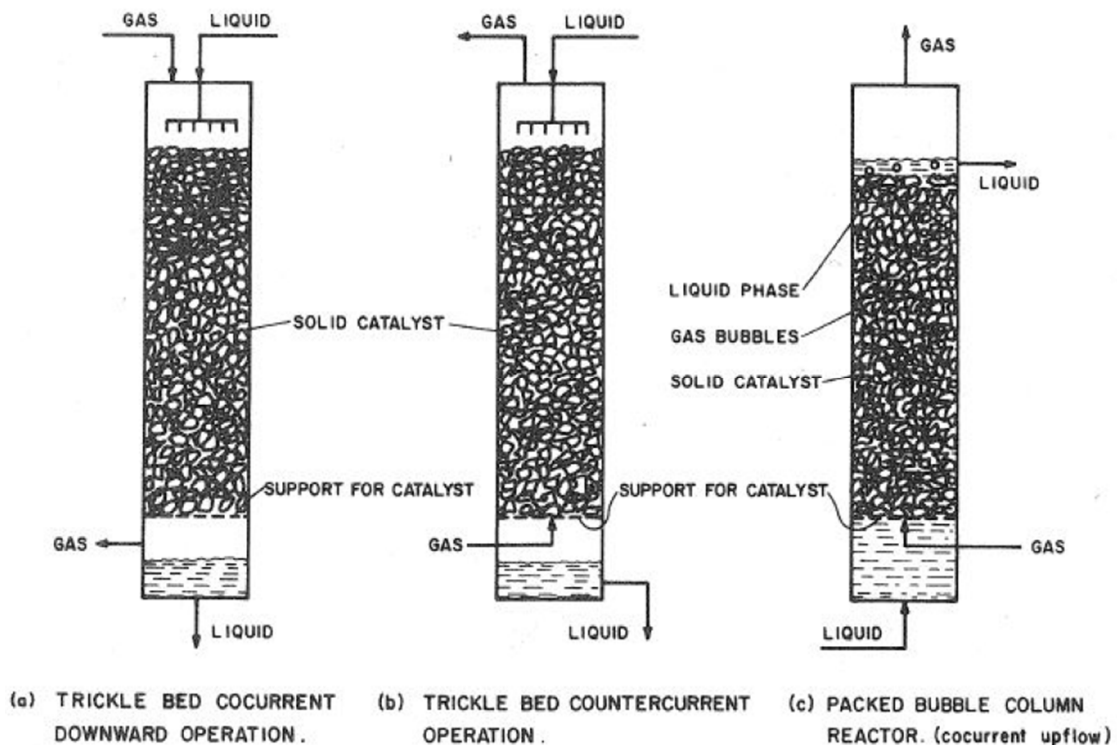


Figura 4.2: tipologie di reattori trifasici a letto fisso [191].

- Equi- e contro-corrente con liquido alimentato dall'alto: nel primo caso liquido e gas fluiscono dalla testa verso il fondo del reattore (fig. 4.2 a), mentre nel secondo il gas è immesso dal basso controcorrente al liquido (fig. 4.2 b). In entrambe le configurazioni, il liquido, in base alla portata, scende formando sulla superficie delle particelle film più o meno spessi (o veri e propri rivoletti), mentre il gas rappresenta la fase continua. Sono possibili differenti regimi fluidodinamici in base alle portate di gas e di liquido utilizzate, e questi influenzano notevolmente le performance del reattore. Nel caso in cui si ha sgocciolamento e percolazione del liquido lungo il letto, con formazione di film che lambiscono le particelle, si parla di regime *trickle flow*. Indicativamente, si ha questo regime se la velocità superficiale del gas non supera quella del liquido di più di due ordini di grandezza [196, 197]. All'aumentare della portata di gas si arriva a una situazione in cui questo trascina le gocce di liquido formando uno spray o nebbia, mentre, al crescere della portata di liquido si riduce il volume a disposizione del gas con conseguente aumento delle perdite di carico, fino a una condizione di allagamento della colonna, con il liquido che diventa la fase continua.

La configurazione in contro-corrente è normalmente impiegata nelle torri di adsorbimento per l'abbattimento degli inquinanti nelle correnti gassose e le particelle solide sono più che altro utilizzate per incrementare il contatto tra le fasi gas-liquido, piuttosto che coinvolte nella reazione. La tipologia di reattore a letto fisso, in equi-corrente, *downflow*, operante con basse velocità superficiali di liquido e di gas, è più propriamente denominata *Trickle Bed Reactor* (TBR) ed è normalmente impiegata per processi di idrogenazione catalitica di correnti zuccherine in continuo. Essendo tale

configurazione quella utilizzata per i test condotti nel corso dello svolgimento di questo studio verrà ampiamente e dettagliatamente trattato nel seguito.

- A bolle, impaccato (fig. 4.2 c): in questa tipologia, denominata anche reattore a letto fisso sommerso, gas e liquido sono entrambi alimentati dal fondo del reattore, il quale, di conseguenza, è allagato. Il liquido costituisce la fase continua e quindi il catalizzatore di dimensioni paragonabili a quelle delle precedenti configurazioni, è completamente bagnato. La maggior presenza di liquido nel sistema rende migliori gli scambi di calore e quindi più facile il controllo di temperatura, ma aumenta le perdite di carico con conseguente incremento dei costi di compressione e rende più difficoltosa l'interazione tra gas e catalizzatore, portando ad una perdita di conversione e pertanto di resa globale del processo.
- Monolitico: una particolare tipologia di reattore a letto fisso, meno impiegata se non per processi specifici, è il reattore monolitico, il cui riempimento è illustrato nella figura 4.3. È costituito da un fascio di canali tubolari paralleli di diametro variabile in base al processo (mediamente 1 mm), ceramici o metallici, ricoperti al loro interno da uno stato catalitico di circa 20 – 200 μm di spessore. Sebbene il carico di catalizzatore sia inferiore che in un tradizionale letto fisso, il suo utilizzo è praticamente completo grazie alla più facile accessibilità della fase attiva [198].

Un altro vantaggio di questa tipologia di reattore è dato dalle perdite di carico, che come verifica Edvisson R. *et al.* [199] svolgendo una comparazione tra diverse tipologie di reattori, sono notevolmente inferiori rispetto a quelle di un tipico reattore a letto fisso. Il problema più delicato è quello di ottenere una distribuzione uniforme del flusso all'ingresso del reattore. Questi reattori monolitici sono normalmente gestiti in regime fluidodinamico di Taylor, con flusso di gas e di liquido attraverso i canali [200]. Il film liquido molto sottile garantisce un elevato trasferimento di massa gas-solido. Da considerare che siccome il catalizzatore non può essere rimosso, è cruciale che si possa rigenerare *in situ*. Sebbene in origine i reattori monolitici fossero impiegati per purificazione di correnti gassose da scarichi automobilistici, negli ultimi anni sono stati impiegati anche per reazioni catalitiche in concomitanza delle fasi gas e liquido: un esempio attuale è la produzione a livello industriale del perossido di idrogeno [201].

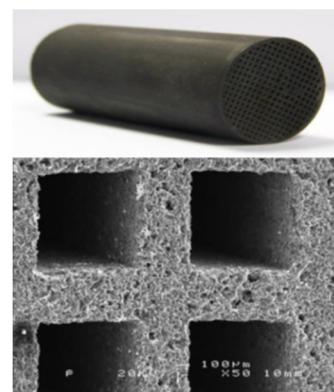


Figura 4.3: immagine al SEM del riempimento [202].

Per fornire un'idea degli utilizzi delle diverse tipologie di reattori a livello industriale, si riporta di seguito una tabella con alcuni dei più diffusi processi chimici che utilizzano reattori trifasici.

Tabella 4.4: processi industriali trifasici e tipologia di reattore; adattata da Salmi T. *et al.* [203]

Processo	Tipologia di reattore
Idrogenazione di acidi grassi	Slurry
Idrodesolforazione	Trickle bed o letto fluidizzato
Hydrocracking	Trickle bed
Sintesi di Fischer-Tropsch	Colonna a bolle
Idrogenazione di composti aromatici	Slurry o trickle bed
Sintesi del metanolo	Slurry
Idrogenazione di zuccheri	Slurry o trickle bed
Perossido d'idrogeno	Monolitico

4.1 Approfondimento sui reattori trickle bed

I TBR sono i sistemi trifasici più adottati nella pratica industriale e sono largamente utilizzati nell'industria petrolifera, petrolchimica e nella chimica generale, come nella biochimica, nel trattamento dei rifiuti e nei processi elettrochimici. Di conseguenza, qualsiasi miglioramento riguardante la tecnologia dei TBR può rappresentare un importante beneficio per il mondo industriale e questo stimola continue ricerche atte a perfezionarne e ottimizzarne il funzionamento, aumentandone le performance. A tal scopo, è utile servirsi di TBR in scala di laboratorio per generare il maggior numero d'informazioni circa i processi industriali esistenti e soprattutto per testare nuove condizioni operative e catalizzatori differenti, che rendano tali processi sempre più economici. L'importanza della continua ricerca nell'ambito dei TBR è dimostrata non solo dal numero e dalla capacità di reattori installati, ma anche dall'investimento totale e dal valore annuale dei prodotti ottenuti da processi che li impiegano.

Come anticipato in precedenza, questo reattore rientra nella tipologia dei reattori a letto fisso, in cui il liquido e il gas sono alimentati dalla testa del reattore in equi-corrente. Il liquido percola verso il basso attraverso il letto catalitico, le cui particelle devono essere scelte in modo tale da costituire un letto più o meno poroso in base alle esigenze del processo.

La termodinamica e le cinetiche delle reazioni coinvolte, spesso richiedono l'utilizzo di elevata temperatura; questo però porta ad una espansione della fase gas e all'incremento della sua energia interna con conseguente limitazione del trasporto di materia gas-liquido. Per ovviare a tale problema sono spesso utilizzate elevate pressioni, grazie alle quali si può incrementare il trasporto di calore e di materia, gestire grandi volumi di gas con minori costi e rallentare la disattivazione del letto catalitico, la quale può essere innescata, ad esempio, dallo scarso raggiungimento del catalizzatore da parte dell'idrogeno.

Dimensioni, porosità e impaccamento delle particelle catalitiche, effetto di parete, distribuzione del liquido nel letto catalitico e nella direzione assiale, *hold-up* liquido e perdite di carico, trasporto di materia e di calore, cinetica delle reazioni e termodinamica, influenza delle

condizioni operative sulle sostanze coinvolte, sono alcune delle problematiche che bisogna considerare e affrontare per operare in modo ottimale con i TBR.

La tabella 4.5, propone alcuni esempi di processi industriali consolidati con relativi possibili articoli di approfondimento.

Tabella 4.5: esempi di reazioni trifasiche eseguite industrialmente in TBR [204].

Reference	TBR process
Mayers R. et al. [205]	residuum and vacuum residuum desulfurization for the production of low-sulfur fuel oils; catalytic dewaxing of lubestock cuts to produce fuel or lube products for extremely cold conditions; sweetening of diesel, kerosene, jet fuels, heating oils; hydrocracking for production of high-quality middle-distillate fuels; hydrodentrification; isocracking for the production of isoparaffin-rich naphtha; production of lubricating oils;
Trambouze P. et al. [206], Euzen J. et al. [207]	hydrodemetallization of residues;
Germain A. et al. [208]	hydrogenations of nitro compounds, carbonyl compounds, carboxylic acid to alcohols, benzene to cyclohexane, aniline to cyclohexylaniline, glucose to sorbitol, coal liquefaction extracts, benzoic acid to hydrobenzoic acid, caprolactone to hexanediol, organic esters to alcohols;
Gianetto A. et al. [209]	synthesis of butynediol from acetylene and aqueous formaldehyde;
Belhaj M. et al. [210]	immobilized enzyme reactions;
Diks R. et al. [211], Chen S. et al. [212]	VOC abatement in air pollution control;
Goto S. et al. [213], Levec J. et al [214], Mabuchi K. et al. [215], Baldi G. et al. [216]	wet air oxidation of formic acid, acetic acid, and ethanol;
Hartman M. et al. [217], Mata A. et al. [218], Haure P. et al. [219], Kiared K. et al. [220]	oxidation of sulphuredioxide;
Tahraoui k. et al. [221]	oxidation of glucose;
Charpentier J. et al. [222]	absorption of lean CO ₂ and H ₂ S in caustic alkali solution; absorption of lean NH ₃ in an aq. solution of H ₂ SO ₄ and H ₃ PO ₄ ;
Bailey J. et al. [223]	biochemical reactions, fermentations;

I vantaggi e gli svantaggi dei TBR sono già stati parzialmente affrontati, ma di seguito si pone nuovamente l'accento sui principali fattori che emergono dall'analisi degli articoli presenti in letteratura e generalmente sperimentati nella pratica di laboratorio e su impianto pilota nel corso dello svolgimento di questo lavoro di dottorato:

- grazie all'assenza di parti meccaniche c'è una maggiore possibilità e semplicità nell'operare con alte pressioni, con costi d'investimento generalmente minori;
- rispetto alle altre tipologie di reattori, con il letto fisso si ha la possibilità di utilizzare una maggiore quantità di catalizzatore per unità di volume, corrispondente ad una superiore produttività;
- basso *hold-up* di liquido, il quale porta ad avere minori resistenze nel raggiungimento del catalizzatore da parte del gas e a minimizzare le reazioni omogenee in fase liquida;
- basse perdite di carico, quindi minori costi di compressione del gas;
- non richiede ulteriori operazioni unitarie a termine reazione, come ad esempio il prevedere uno step di filtrazione spinta per separare i prodotti dal solido.

- A causa del basso *hold-up* di liquido il controllo di temperatura è difficoltoso e il trasporto di calore e di materia sono limitati;
- complicata fluidodinamica del sistema che rende problematico operare in modo ottimale per via di facile mal distribuzione del liquido, *channeling*, bassa efficienza di bagnatura e perciò *hot spot* e *runaway reaction*;
- non vi è possibilità di migliorare gli scambi di materia con il solido riducendo il diametro delle particelle catalitiche perché le perdite di carico lungo il letto incrementerebbero considerevolmente;
- *scale-up* non lineare e quindi problematico.

4.1.1 Le particelle catalitiche: forma e fase di carica

La scelta della forma delle particelle catalitiche e il metodo con cui queste sono caricate nel reattore per formare il letto catalitico sono parametri di notevole importanza e non sono assolutamente da sottovalutare, perché vanno a influenzare le performance del sistema. Le variazioni nella forma delle particelle costituenti hanno un impatto sull'area superficiale disponibile, sul grado di impaccamento del letto e, quindi, sulle proprietà di trasporto di calore e materia; la struttura del letto, in termini di impaccamento e di porosità interna dei pellet, detterà pertanto le prestazioni del sistema. Ci sono effettivamente quattro variabili che controllano il processo di impaccamento: le particelle (forma, dimensioni assolute, distribuzione granulometrica, massa, elasticità e proprietà superficiali); il reattore (forma, dimensioni e proprietà superficiali del materiale costituente); la fase di carica (velocità e metodo); il trattamento dopo la deposizione (ad esempio flussaggio di acqua e processo di vibrazione). Ovviamente, nella progettazione di questi sistemi, si è soliti assumere che le particelle siano tutte di dimensioni uguali e che gli spazi vuoti siano equamente e uniformemente distribuiti, sebbene si tratti chiaramente di una situazione idealizzata e che la realtà sia lontana da tali semplificazioni.

La selezione della forma delle particelle per un dato processo è influenzata dalla superficie attiva per unità di volume di materiale, resistenza strutturale, facilità di costruzione e costi di fabbricazione, impaccamento e perdite di carico che ne conseguono, proprietà di trasporto di calore e materia. Molte tra le possibili forme (le cui variazioni più comuni sono illustrate nella figura 4.6) sono utilizzate solo in casi particolari, essendo di difficile produzione ed economicamente non sostenibili, o perché non sufficientemente solide strutturalmente per resistere allo schiacciamento e all'abrasione cui sarebbero sottoposte.

Il punto di partenza in fase di scelta della forma del catalizzatore, secondo Afandizadeh S. *et al.* [224], è la considerazione che una maggiore area superficiale per unità di volume (e di conseguenza che sia sufficiente un minor volume di reattore a parità di area superficiale del letto catalitico) e una ridotta perdita di carico all'interno del letto catalitico sono di primaria importanza. Nel loro articolo presentano una dettagliata indagine al riguardo, sottolineando

che, per un dato volume, particelle cilindriche forniscono area superficiale maggiore rispetto alle loro omologhe sferiche, e consigliando per tanto, previa analisi matematica e sperimentale, particelle cilindriche con rapporto tra altezza e diametro pari a 1. Inoltre, con ulteriori indagini matematiche e prove sperimentali, affrontano la variazione delle perdite di carico in funzione della forma delle particelle, studiando anche strutture più o meno forate, tipo anelli *Raschig*. Però, nel caso in cui il processo impieghi catalizzatore poroso, si consideri che il volume delle particelle ha un ruolo predominante rispetto all'area superficiale esterna e di conseguenza sono preferibili forme sferiche anziché cilindriche.

Ne consegue che la forma, le proprietà e le caratteristiche fisiche della fase solida sono importanti, ma anche che, ovviamente, ciascun processo richiede una specifica struttura del catalizzatore, da scegliersi in base alle condizioni operative e al fine di massimizzare le rese.

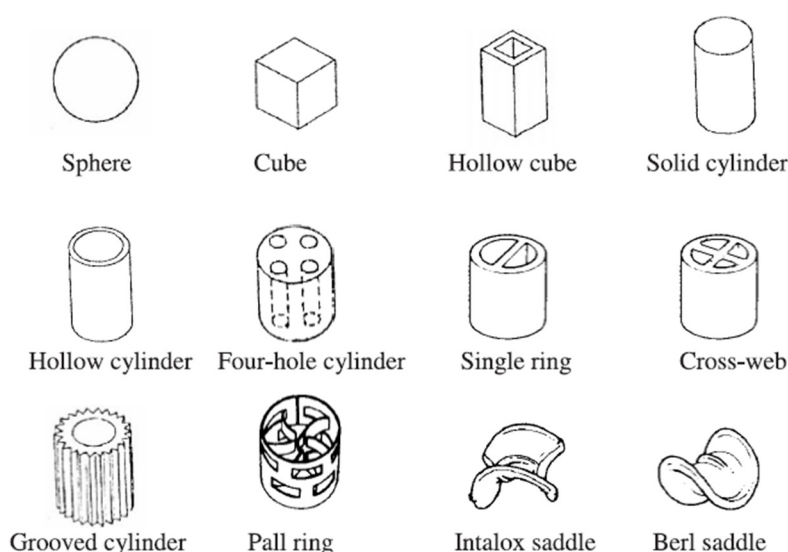


Figura 4.6: tipiche forme di particelle catalitiche o riempimenti [224].

Il secondo aspetto su cui porre l'attenzione è la metodologia con cui la fase solida è caricata nel reattore per andare a costituire il letto catalitico. Nella pratica industriale, le particelle solide sono scaricate in modo casuale nel reattore per formare il letto impaccato. Le norme generali che disciplinano questa fase, consigliano che i pellet dovrebbero percorrere una distanza di caduta libera inferiore al mezzo metro e che dovrebbero essere distribuiti in modo uniforme sulla sezione del letto man mano che è gradualmente riempito. Ovviamente però, l'altezza massima da cui un pellet di catalizzatore può cadere senza danni alla struttura dipende dalla sua resistenza sotto sforzo e dalla forma delle particelle. Nel corso della formazione del letto, la segregazione e la distribuzione non uniforme delle particelle devono essere impediti, poiché porterebbero a instabilità e a un'indesiderata distribuzione del liquido lungo il letto, con corrispondenti rischi di surriscaldamenti e sicure perdite nella resa del processo.

Una semplice accortezza che può essere impiegata è quella di caricare il catalizzatore con il reattore parzialmente pieno di acqua in modo tale da attutire la caduta e migliorare la

stratificazione delle particelle sulle altre. Un altro metodo comune di riempire un reattore, ottenendo una buona distribuzione del solido, consiste nell'utilizzare un sacco di tela chiuso da un'estremità con un cavo; il sacco è progressivamente abbassato all'interno del reattore e quando ha raggiunto il fondo, tirando il cavo, si apre rilasciando il catalizzatore in modo controllato; in seguito la tela è poi tirata via lentamente permettendo ai pellet di catalizzatore di disporsi nel reattore. Una variante di quest'ultimo prevede che il sacco, invece che di tela, sia di un materiale che si scioglie a contatto con l'acqua, o altre soluzioni in base al tipo di processo, senza danneggiare il catalizzatore. In questo modo il sacco non deve essere rimosso, ma prima di alimentare il reale *stream* del processo, si eseguono dei cicli con liquidi alternativi per eliminarlo. Infine, un brevetto del 1946 [225] riporta l'utilizzo di un sistema definito "*snow storm filling*" che prevede di far passare il materiale da impaccare attraverso una successione di reti metalliche, in modo tale che la caduta delle particelle sia interrotta prima che impattino sulla parte superiore del letto. L'intercettazione della caduta evita alle particelle stress meccanici, e inoltre ne migliora la dispersione radiale, e di conseguenza, fa sì che la superficie dell'intero letto sia ricoperta alla medesima velocità, evitando aggregazione di particelle al centro. Per migliorare ulteriormente l'uniformità del letto catalitico si può prevedere l'impiego di sistemi vibranti che aiutino a compattare le particelle.

4.1.2 La fluidodinamica

Nei reattori a letto fisso sono possibili differenti regimi fluidodinamici in funzione delle velocità superficiali, delle proprietà del fluido e delle caratteristiche del letto catalitico. Sono classificati in due regimi di massima: uno di bassa interazione gas-liquido, dove l'effetto di taglio tra le due fasi non influisce sul modello fluidodinamico, e uno di elevata interazione gas-liquido, con un importante effetto di taglio. Il regime *trickle*, costituito da sgocciolamento del liquido che percola lungo il letto in film o rivoletti, rientra nella prima categoria, mentre la seconda ne include diversi: a impulso, a spray, a onde, a bolle, e a bolle finemente disperse.

In particolare, il regime *trickle*, quello a impulso e la regione intermedia di transizione, sono di notevole interesse nell'ambito industriale [226, 227, 228, 229, 230].

Per progettare e rendere operativo un TBR è essenziale una conoscenza di base del regime fluidodinamico. L'*hold-up* di liquido, che occupa parte degli spazi vuoti del letto catalitico, è uno dei parametri chiave perché ne influenza molti altri, tra cui il gradiente di pressione, le interazioni all'interfaccia gas-liquido, il tempo di residenza medio della fase liquida a contatto con il solido, la quantità di liquido per unità di catalizzatore, l'efficienza di bagnatura, il coefficiente di dispersione assiale di calore e materia. Anche il gradiente di pressione è da tenere notevolmente in considerazione perché rappresenta l'energia dissipata dal liquido per attraversare il letto, quindi influisce sulla scelta della pompa e relativi costi, e tra gli altri sull'*hold-up* di liquido, sull'interfaccia gas-liquido, sul coefficiente di scambio di materia. Il terzo parametro altrettanto importante è l'efficienza di bagnatura, che quantifica la reale frazione di

catalizzatore utilizzata, fornendo informazioni sulla presenza di cammini preferenziali, e la possibile formazione di hot-spot.

A causa dell'elevato numero di parametri coinvolti nei TBR, alle influenze che ciascuno ha sugli altri e alle molteplici e complesse interazioni che vi sono tra le fasi, non c'è la possibilità di presentare una descrizione quantitativa della fluidodinamica di questi sistemi basata sui principi fondamentali. Di conseguenza, è necessario ricorrere a una metodologia fenomenologica basandosi su correlazioni specifiche per le condizioni operative scelte, sebbene meno flessibili, ma sicuramente più precise nel descrivere il regime fluidodinamico oggetto di studio.

Di seguito si affronterà la discussione dei diversi parametri, presentando le equazioni matematiche derivanti da correlazioni empiriche presenti in letteratura, utilizzate per elaborare lo studio fluidodinamico nel corso dello svolgimento di questo lavoro di dottorato.

4.1.2.1 I regimi fluidodinamici

Come già menzionato, nei reattori trifasici a letto fisso sono possibili diversi regimi fluidodinamici, da una situazione in cui la fase continua è costituita dal gas, fino ad avere il liquido come fase continua, con numerose possibilità di transizione in base alle velocità superficiali, alle proprietà fisico-chimiche delle fasi liquida e gas (come densità e viscosità) e del letto catalitico (come porosità e dimensione delle particelle).

La determinazione del regime fluidodinamico con cui un determinato TBR sta lavorando è fondamentale al fine di ottimizzare le condizioni operative e massimizzare le rese del processo. La figura 4.7 riporta le transizioni tra i vari regimi fluidodinamici al variare dei numeri di *Reynolds*, della fase liquida e gas, opportunamente modificati per il sistema trifasico, in accordo con Fukuschima *et al.* [226].

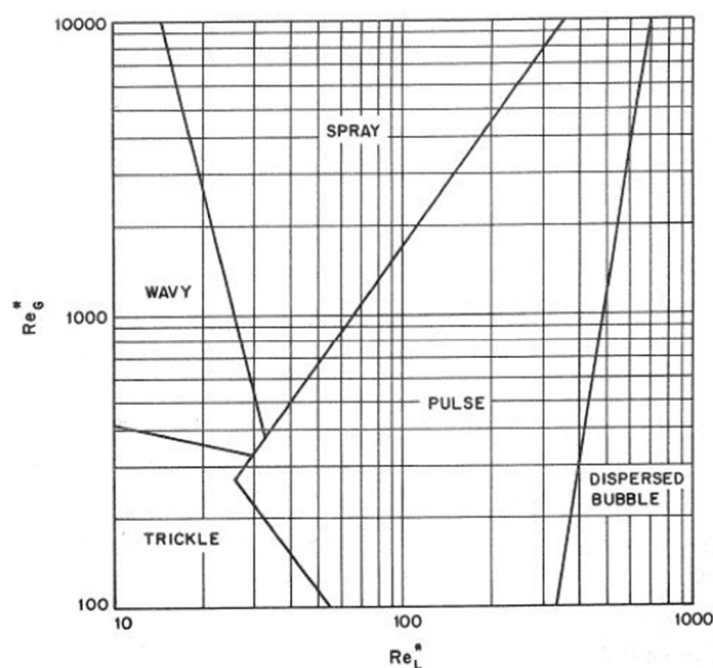


Figura 4.7: transizioni tra i diversi regimi fluidodinamici [226].

Il numero di *Reynolds*, adimensionato, applicato ai sistemi trifasici, è definito come:

$$Re^* = \frac{\rho u d_{pe}}{\mu} \quad \text{Eq. 4.1}$$

ed è quindi funzione della densità ρ , espressa in kg/m³, della velocità superficiale u in m/s, della viscosità dinamica μ in Pa·s, della fase considerata, e del diametro equivalente delle particelle d_{pe} in m. Quest'ultimo è valutato come:

$$d_{pe} = 4 \frac{V_{passaggio}}{S_{bagnabile}} = \frac{4(V_{tot} - V_{pp})}{n_{pp} S_p} = \frac{4(V_{tot} - V_{pp})}{\frac{V_{pp}}{V_p} S_p} \quad \text{Eq. 4.2}$$

dove, V_{tot} è il volume del letto impaccato, n_{pp} e V_{pp} sono il numero e il volume di tutte le particelle e V_p e S_p sono il volume e l'area superficiale medi di una particella.

Considerando la porosità del letto catalitico ε_B , adimensionale, definita come il grado di vuoto presente nel letto impaccato, si ha:

$$V_{pp} = (1 - \varepsilon_B) V_{tot} \quad \text{Eq. 4.3}$$

e quindi si giunge all'equazione del diametro equivalente di particelle cilindriche:

$$d_{pe} = \frac{\varepsilon_B}{(1 - \varepsilon_B)} \frac{d_p h}{\left(\frac{d_p}{2} + h\right)} \quad \text{Eq. 4.4}$$

che per particelle sferiche si semplifica in:

$$d_{pe} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_B d_p}{(1 - \varepsilon_B)} \quad \text{Eq. 4.5}$$

dove, d_p e h sono rispettivamente il diametro e l'altezza di una particella.

Per bassi numeri di *Reynolds* ($Re_G < 300-400$ e $Re_L < 30-55$) di entrambe le fasi, i reattori a letto fisso operano in regime *trickle*, come già ribadito, caratterizzato da una fase continua costituita dal gas e dallo sgocciolamento del liquido, con bassa interazione tra le due fasi.

Nel caso in cui il liquido non percoli lungo il letto ma costituisca la fase continua, il gas è disperso in bolle al suo interno e questo regime è definito *dispersed bubble*, caratterizzato da una elevata interazione tra le fasi.

Il regime di transizione tra i due citati, è il *pulse flow*, che si manifesta dal precedente, per diminuzione della portata di liquido e con formazione di bolle di gas di dimensioni sempre maggiori.

Invece, all'aumentare della velocità superficiale del gas, in base al *Reynolds* del liquido, si può avere un regime ad onde (*wavy flow*) o uno a *spray*, contraddistinto da formazione di nebbia ed elevato trascinamento del liquido da parte del gas.

La regione del grafico più significativa dal punto di vista industriale è quella di transizione tra i regimi *trickle* e *pulse flow*, perché si ha il miglior compromesso tra efficienza del trasporto di materia e costi dovuti alla compressione del sistema [231].

Una correlazione empirica per predire la transizione tra i due regimi fluidodinamici, basata su dati sperimentali per reattori trifasici operanti ad alta pressione e con liquidi che non fanno schiuma, è l'eq. 4.6 proposta da Larachi F. et al. [232]; qualche anno dopo, tale correlazione è

stata verificata e validata da Aydin B. *et al.* [233] anche per reattori operanti ad alta pressione ed in temperatura:

$$\frac{L\lambda\psi\phi}{G} = \left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-1,25} \quad \text{Eq. 4.6}$$

In letteratura è riportato che per $L\lambda\psi\phi/G \leq (G/\lambda)^{-1,25}$ il sistema opera in regime *trickle*, nel caso opposto in *pulse flow*.

Di seguito sono esplicitati i parametri coinvolti:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\rho_G \rho_L}{\rho_a \rho_w}} \quad \text{Eq. 4.7}$$

$$\psi = \frac{\sigma_w}{\sigma_L} \left(\frac{\mu_L}{\mu_w}\right)^{1/3} \left(\frac{\rho_w}{\rho_L}\right)^{2/3} \quad \text{Eq. 4.8}$$

$$\phi = \frac{1}{4.76 + 0,75 \frac{\rho_G}{\rho_a}} \quad \text{Eq. 4.9}$$

dove, L e G rappresentano la portata massica per unità di sezione rispettivamente di liquido e gas, espresso in $\text{kg/m}^2/\text{s}$, ρ la densità in kg/m^3 , μ la viscosità dinamica in $\text{Pa}\cdot\text{s}$ e σ la tensione superficiale in N/m ; i pedici a , w e L corrispondono ad aria, acqua e liquido, rispettivamente.

4.1.2.2 L'effetto della pressione e le perdite di carico

La pressione influenza le proprietà fisico-chimiche delle fasi e di conseguenza il regime fluidodinamico ed i fenomeni di trasporto di massa e di calore lungo il letto catalitico. Densità, diffusività molecolare, viscosità dinamica, conduttività e capacità termica, tensione superficiale, solubilità del gas e costante di Henry sono le variabili più sensibili alle variazioni di pressione [234, 235]. La pressione influenza principalmente le proprietà della fase gas, mentre le caratteristiche del liquido risentono maggiormente delle variazioni di temperatura. Nell'articolo di Al-Dahhan M. *et al.* [204] è presentata l'influenza della pressione sull'idrogeno e si può supporre che le variazioni sulle proprietà di altri gas seguano i medesimi trend: approssimativamente, al crescere della pressione, la densità del gas aumenta in modo proporzionale, mentre la diffusività molecolare dal lato gas diminuisce a causa della minore possibilità di movimento da parte delle molecole; che questa diminuzione sia lieve o no dipende però dalla temperatura cui è il sistema. A conclusione dell'articolo viene ribadito che le proprietà della fase gas maggiormente influenzate dalla pressione sono la densità e la diffusività del gas, la sua solubilità nel liquido e la costante di Henry. Un ulteriore interessante concetto che è discusso nel medesimo articolo è che la fluidodinamica non è influenzata dalle proprietà chimiche del gas ma dalla sua velocità superficiale e dalla sua densità (fortemente dipendente dalla pressione); ciò implica che è possibile studiare un sistema di reazione usando gas a differente peso molecolare modificando la pressione di esercizio in modo tale da avere la medesima densità che si avrebbe utilizzando il gas di processo. Ad esempio, gli effetti sulla fluidodinamica di una fase gas costituita da idrogeno ad alta pressione, possono essere

condotti utilizzando azoto e lavorando ad una pressione inferiore, scelta affinché si abbia la medesima densità di gas.

Direttamente correlate alla pressione sono le perdite di carico all'interno del letto catalitico, dovute alle perdite per attrito con la superficie catalitica e alle forze motrici che agiscono sul flusso di liquido. Tali forze motrici sono costituite principalmente dal gradiente di pressione e dalla forza gravitazionale: il primo dipende in modo direttamente proporzionale sia dalla velocità, sia dalla densità dei fluidi in movimento, mentre la forza gravitazionale è correlata alla densità del liquido. Le perdite di carico influiscono notevolmente sui costi operativi perché al loro aumentare, cresce la spesa di compressione del gas e del pompaggio della fase liquida attraverso il letto catalitico.

Allo scopo di valutare le perdite di carico presenti in un sistema, è importante determinare le perdite di carico dei sistemi monofasici, quindi di gas e di liquido separatamente. Tali informazioni costituiscono i casi limite di funzionamento dei reattori a letto fisso, che sia con basse portate di liquido, come regimi *trickle* e *spray*, o basse portate di gas, come nel regime *dispersed bubble*. Infatti, numerose equazioni presenti in letteratura per la determinazione delle perdite di carico si basano sulle fasi singole [236, 237, 238]. Ad esempio, Midoux N. *et al.* [229], propongono l'eq. 4.10, valida per qualsiasi regime fluidodinamico nel caso di liquidi che non fanno schiuma, oppure utilizzabile solo nel caso di regime *trickle*:

$$\left[\frac{\left(\frac{\Delta p}{z} \right)_{2p}}{\left(\frac{\Delta p}{z} \right)_L} \right]^2 = 1 + \frac{1}{\mathcal{X}} + \frac{1.14}{\mathcal{X}^{0.54}} \quad \text{Eq. 4.10}$$

Tale equazione è in termini del parametro di Lockhart-Martinelli [239]:

$$\mathcal{X} = \left[\frac{\left(\frac{\Delta p}{z} \right)_L}{\left(\frac{\Delta p}{z} \right)_G} \right]^2 \quad \text{Eq. 4.11}$$

dove, $\Delta p/z$ è il gradiente di pressione per la fase liquida L , la fase gas G , o entrambe $2P$.

Per la stima delle perdite di carico monofasiche, in alternativa, si può utilizzare l'equazione di Ergun S. [240], come suggeriscono Ramachandran *et al.* [191]:

$$\frac{\Delta p}{z} = \frac{150(1-\varepsilon_B)^2}{\varepsilon_B^3} \frac{\mu u}{d_p^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon_B)}{\varepsilon_B^3} \frac{\rho u^2}{d_p} \quad \text{Eq. 4.12}$$

Un differente approccio è quello di Turpin *et al.* [241], i quali valutano il gradiente di pressione nel caso delle due fasi, correlando il fattore di frizione f_{2p} , adimensionato, con il rapporto Z tra i numeri di *Reynolds*:

$$Z = \frac{Re_G^{1.167}}{Re_L^{0.767}} \quad \text{Eq. 4.13}$$

$$\ln f_{2p} = 7.96 - 1.34 \ln Z + 0.0021 (\ln Z)^2 + 0.0078 (\ln Z)^3 \quad \text{Eq. 4.14}$$

$$f_{2p} = \frac{\left(\frac{\Delta p}{z} \right)_{2p} d_{pe}}{2 \rho_G u_G^2} \quad \text{Eq. 4.15}$$

Un'ampia rassegna delle perdite di carico monofase, ad alta pressione in mezzi porosi con diversi gas e liquidi, è stata fornita da Larachi F. *et al.* [232], i quali hanno proposto la seguente equazione fenomenologica per liquidi che non fanno schiuma in regime *trickle*, verificata per pressioni da 2 a 81 bar:

$$f_{2p} = \frac{\left(\frac{\Delta p}{z}\right)_{2p} d_k \rho_G}{2G^2} \quad \text{Eq. 4.16}$$

$$f_{2p} = \frac{1}{[X_G(Re_L We_L)^{1/4}]^{3/2}} \left[31.3 + \frac{17.3}{\sqrt{X_G(Re_L We_L)^{1/4}}} \right] \quad \text{Eq. 4.17}$$

dove, X_G è il parametro adimensionale modificato di Lockhart-Martinelli, We_L è il numero di Weber per la fase liquida, adimensionale e d_k , in m, è il diametro idraulico modificato di Krischer-Kast:

$$X_G = \frac{u_G}{u_L} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad \text{Eq. 4.18}$$

$$We_L = \frac{\rho_L u_L^2 d_p}{\sigma_L} \quad \text{Eq. 4.19}$$

$$d_k = d_p \sqrt[3]{\frac{16\varepsilon_B^3}{9\pi(1-\varepsilon_B)^2}} \quad \text{Eq. 4.20}$$

4.1.2.3 L'hold-up di liquido

L'hold-up di liquido ε_L è il volume di liquido che in un certo istante è contenuto nel reattore in rapporto al volume del reattore stesso. Si può dividere in dinamico ε_{Ld} , cioè dovuto al liquido che percola lungo il letto, stagnante ε_{Ls} , variabile in funzione delle condizioni operative, e residuo ε_{Lr} , influenzato solo dalle proprietà fisiche del liquido e della fase solida, come ad esempio le forze capillari.

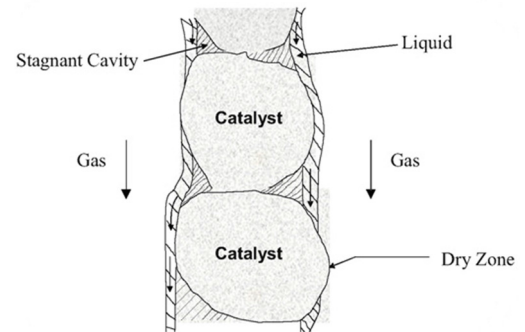


Figura 4.8: differenti hold-up di liquido [242].

L'hold-up di liquido quindi dipende fortemente dalle caratteristiche della fase solida, come porosità del letto catalitico e porosità interna delle particelle, ma anche dalle proprietà e dalle portate di liquido e gas, e dalla pressione del sistema [243], mentre a bassi valori di *Reynolds*, l'effetto della portata di gas è trascurabile, come dimostrano Lange R. *et al.* [244] con i risultati di prove sperimentali proposte nel loro articolo. Una equazione che tenga conto di questi parametri, valida in tutti i regimi fluidodinamici e per liquidi che non fanno schiuma è stata proposta da Larachi F. *et al.* [232]:

$$\varepsilon_L = \varepsilon_B (1 - 10^{-\Gamma}) \quad \text{Eq. 4.21}$$

$$\Gamma = 1.22 \frac{We_L^{0.15}}{X_G^{0.15} Re_L^{0.20}} \quad \text{Eq. 4.22}$$

4.1.2.4 L'efficienza di bagnatura

Come già anticipato, la distribuzione del liquido lungo il letto catalitico e sulla sua sezione, è un ulteriore importante parametro, legato al regime fluidodinamico, che influisce notevolmente sul trasferimento di materia e di conseguenza sulle rese globali del processo. Idealmente, in un reattore a letto fisso, tutte le particelle catalitiche dovrebbero contribuire alla conversione complessiva dei reagenti nei prodotti.

Nei reattori trifasici operanti in regime *trickle*, ogni unità di catalizzatore dovrebbe quindi essere circondata da un film di liquido che scorre verso il basso, e i flussi di liquido e di gas dovrebbero essere omogeneamente distribuiti in ogni parte del letto. Tuttavia, è facile incorrere in una situazione particolare, soprattutto a basse velocità superficiali, in cui il liquido scorre preferibilmente attraverso una certa parte del letto, mentre il gas passa prevalentemente attraverso spazi interstiziali non occupati dal liquido. In questo modo, sono presenti, nel letto, particelle di catalizzatore non totalmente bagnate dal liquido e quindi che non contribuiscono appieno alla reazione. Questa situazione comporta la non completa utilizzazione del letto ed è definita come efficienza di bagnatura $\eta_{CE} < 1$, mentre $\eta_{CE} = 1$ per letti in cui idealmente tutte le particelle di catalizzatore sono ricoperte da un film di liquido.

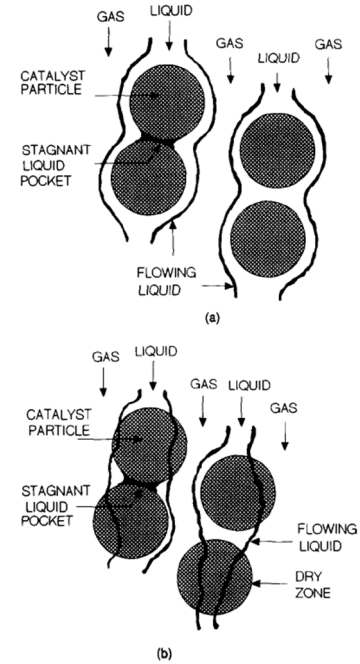


Figura 4.9: efficienza di bagnatura: (a) totale, (b) parziale [245].

Per valutare l'efficienza di bagnatura in questo lavoro, è stata utilizzata l'equazione proposta da Al-Dahhan M. *et al.* [246], considerando il modello fenomenologico sviluppato da Holub R. *et al.* [237], valida per reattori trifasici operanti in regime *trickle* e in alta pressione:

$$\eta_{CE} = 1.104 Re_{L,m}^{1/3} \left[\frac{1 + \left(\frac{\Delta p}{z} \right)_{2p}}{Ga_{L,m}} \right]^{1/9} \quad \text{Eq. 4.23}$$

in cui sono utilizzati i numeri di Reynolds e Galileo opportunamente modificati:

$$Re_{L,m} = \frac{\rho_L u_L d_p}{\mu_L (1 - \varepsilon_B)} \quad \text{Eq. 4.24}$$

$$Ga_{L,m} = \frac{d_p^3 \rho_L^2 g \varepsilon_B^3}{\mu_L^2 (1 - \varepsilon_B)^3} \quad \text{Eq. 4.25}$$

e dove g corrisponde all'accelerazione di gravità.

Un criterio molto più semplice, basato su un'ampia quantità di prove di laboratorio, elaborata da Giernan H. *et al.* [247], e ripresa successivamente da Mary G. *et al.* [248], compara le forze di attrito rispetto a quelle gravitazionali:

$$W = \frac{\mu_L u_L}{\rho_L d_p^2 g} \quad \text{Eq. 4.26}$$

affermando che per avere un'adeguata efficienza di bagnatura debba essere $W > 5 \cdot 10^{-6}$.

L'efficienza di bagnatura è legata, tra le altre cose, all'*hold-up* di liquido, e quindi tramite questo alla portata del liquido stesso, alle velocità superficiali, alla pressione cui opera il sistema ed alle caratteristiche del letto catalitico [249, 250].

Nei TBR le caratteristiche generali del letto catalitico in prossimità delle pareti sono diverse, risultando in un peggior impaccamento delle particelle per il contatto con il reattore. Questo fa sì che vi siano più spazi vuoti, provocando cammini preferenziali e maggiore velocità di percolamento del fluido che, lungo le pareti, percorre il letto con un minor tempo di contatto con il catalizzatore e quindi abbassando le performance del processo. Questo, definito "effetto di parete", influenza fortemente l'efficienza di bagnatura del catalizzatore e risulta tanto più importante quanto minore è il diametro del reattore rispetto alla dimensione delle particelle di solido. I criteri più comuni per assicurare una distribuzione uniforme del liquido lungo il letto catalitico, evitando quindi flusso lungo le pareti del reattore, sono le così dette "*rule of thumb*" (regole del pollice) che si basano sul valore minimo del rapporto tra diametro del reattore e della particella. Il valore del rapporto viene scelto in base alle caratteristiche del letto catalitico, alla forma e al metodo di carica del catalizzatore e alle proprietà fisico-chimiche del liquido. In letteratura sono presenti diversi autori in accordo sull'attribuire a tale rapporto un valore compreso tra 10 e 20. Una conferma della validità di tale regola è data dalla pubblicazione di Chu C. *et al.* [251] in cui (figura 4.10) si afferma che per rapporti dei diametri >20 la porosità del letto catalitico non varia, rappresentando tale valore quello a cui corrisponde il massimo impaccamento e quindi la minimizzazione dell'effetto di parete.

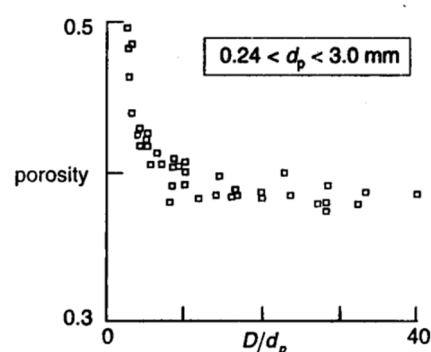


Figura 4.10: porosità del letto al variare del rapporto dei diametri [251].

Inoltre, si tenga presente che una bassa efficienza di bagnatura aumenta la possibilità di hot spot. Questi possono causare sinterizzazione delle particelle catalitiche con diminuzione di attività e area superficiale, e di conseguenza, minore tempo di vita del catalizzatore e aumento dei costi operativi; promuovere reazioni secondarie indesiderate, con conseguente perdita di resa del processo, dovute alla distribuzione non uniforme della temperatura; causare, in particolari condizioni operative, seri problemi alla sicurezza danneggiando il reattore stesso e portare a runaway reaction pericolose. Gli hot spot avvengono principalmente in TBR di scala industriale per reazioni fortemente esotermiche [252, 253, 254], ma sono stati osservati anche in scale più piccole [255, 256, 257, 258].

In letteratura si trovano numerosi studi per aumentare l'efficienza di bagnatura del letto catalitico, senza intervenire direttamente sul dimensionamento del reattore o sulla taglia e la forma delle particelle catalitiche.

Una semplice accortezza indagata da diversi autori, è quella di bagnare il letto prima dello *start-up* del reattore; grazie a questo accorgimento si migliora notevolmente l'impaccamento

del catalizzatore, anche vicino alle pareti, e di conseguenza la dispersione del liquido con una migliore efficienza di bagnatura [259, 260, 261, 262, 263].

Un'altra soluzione che può essere adottata è quella di diluire il letto catalitico con particelle inerti più fini del catalizzatore e non porose. Nel caso in cui non sia possibile assicurare un adeguato rapporto tra i diametri del reattore e delle particelle, con conseguente impaccamento non adeguato, si ha la presenza di numerosi vuoti tra le particelle catalitiche, soprattutto in vicinanza alle pareti del reattore. Diluendo il letto, le particelle inerti più fini vanno a riempire gli spazi vuoti, aumentando i punti di contatto solido-solido e quindi favorendo la dispersione assiale del liquido, con conseguente incremento dell'efficienza di bagnatura. Gli articoli presenti in letteratura concordano sul raccomandare che la dimensione caratteristica delle particelle d'inerte sia circa il 10% di quelle catalitiche. Nel contempo, questa pratica migliorerà gli scambi di calore, ma aumenterà le perdite di carico [264, 265, 266, 267, 268].

A scala pilota, o maggiore, è fortemente necessario risolvere le difficoltà che si incontrano nel distribuire il liquido in modo omogeneo sulla sezione del letto; prevedere uno strato di particelle di inerte sopra al letto catalitico vero e proprio può aiutare, ma normalmente si impiegano dei veri e propri distributori, dal semplice piatto forato a modelli sofisticati e più efficienti. I distributori si suddividono in quattro categorie, illustrate nella figura 4.11.

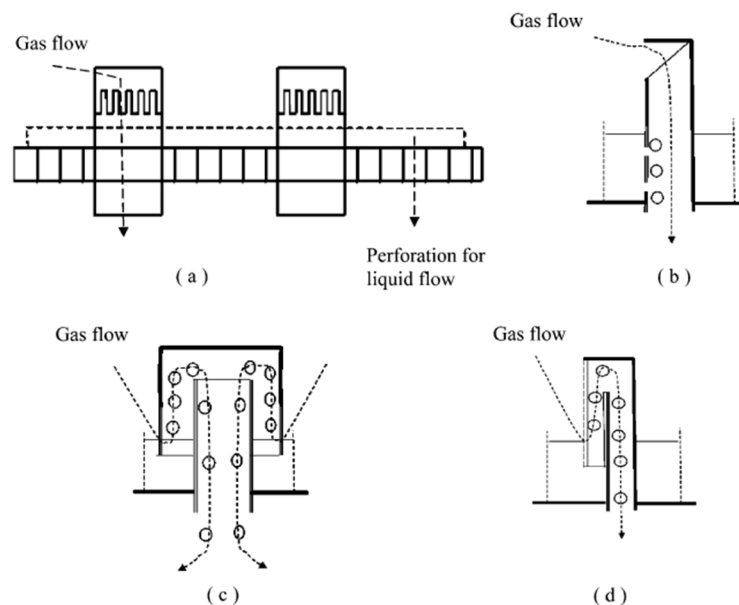


Figura 4.11: differenti tipi di distributori: (a) piatto forato, (b) camino multiporta gas-liquido, (c) bubble cap, (d) gas-lift tube [270].

Il piatto forato (fig. 4.11 a) è il più semplice, facile da costruire e presenta il maggior numero di punti di sgocciolamento, ma è vulnerabile a depositi di sporco ed è poco flessibile a variazioni di portata. Il distributore più comunemente usato in passato, per il suo buon compromesso tra efficienza e difficoltà di costruzione, è il tipo a camino multiporta gas-liquido (fig. 4.11 b), dove il gas passa attraverso l'apertura superiore mentre il liquido attraverso i fori laterali del camino. Questo ha maggiore tolleranza ai depositi di sporco e flessibilità di portate,

e consente di utilizzare diversi rapporti di portata gas/liquido. Alcuni dei parametri fondamentali da considerare nella progettazione di questo tipo di distributore sono il numero di camini e il loro posizionamento, la dimensione dell'apertura per il passaggio del gas, il numero, la dimensione e la posizione dei fori per il passaggio del liquido e il livello di liquido che ci sarà sul piatto [269]. Numerose sono le varianti e nell'articolo di Maiti R. *et al.* [270] diverse sono messe a confronto: la conclusione che traggono gli autori dal loro lavoro è che considerando la distanza tra i camini, il livello di sensibilità e flessibilità a diversi rapporti di portata gas/liquido, la capacità di miscelazione delle fasi e *turndown liquid*, la tipologia *gas-lift tube* (fig. 4.11 d) sia la migliore.

Da considerare è l'eventualità che per reattori commerciali di grande scala, ma soprattutto molto alti, si debba introdurre distributori a diverse altezze del letto catalitico, come mostra la figura 4.12; in questo modo, oltre a ridistribuire il liquido, se ne ha anche una ri-omogeneizzazione lungo il letto.

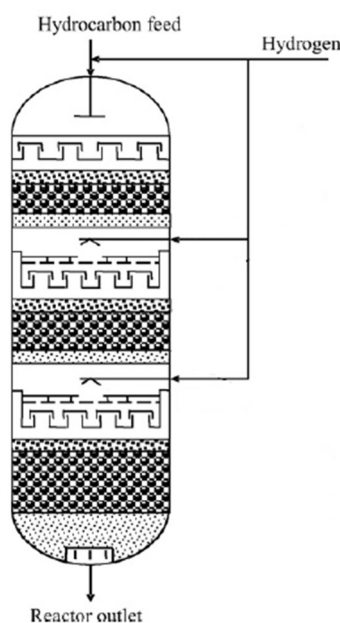


Figura 4.12: distributori intermedi in un letto catalitico [242].

4.1.2.5 Le interazioni tra i parametri

Come precedentemente anticipato, nella fluidodinamica dei TBR, la pressione e la velocità superficiale della fase gas hanno un ruolo fondamentale, da cui derivano le perdite di carico e, assieme alla portata della fase liquida, determinano l'*hold-up* di liquido, da cui, di conseguenza, deriva l'efficienza di bagnatura e l'interfaccia gas-liquido, in base alla quale variano il trasporto di calore e di materia. Per affrontare questa profonda interazione tra i parametri, nel seguito, si descrivono cinque casi limite in merito all'influenza della variazione della pressione nel reattore e della velocità superficiale del gas (le pressioni fanno riferimento a una fase gas di azoto) [245]:

- *nessun flusso di gas, qualsiasi pressione*: questo caso corrisponde al regime *trickle* puro; mentre il gas è stagnante, il gradiente di pressione è zero e il flusso di liquido è guidato esclusivamente dalla forza gravitazionale e quindi dalla forza peso; in queste circostanze, la pressione del reattore non è importante e la fluidodinamica è determinata dalla portata e dalle proprietà del liquido, e dalle caratteristiche del letto catalitico; di conseguenza, ad una data velocità superficiale del liquido, l'efficienza di bagnatura e l'interfaccia gas-liquido sono i più piccoli, mentre l'*hold-up* di liquido è il più grande.
- *Bassa velocità superficiale del gas, $u_G < 2$ cm/s, e bassa pressione, $P < 3,5$ bar*: a così bassa velocità del gas e a pressione quasi atmosferica, il gradiente di pressione risente solo leggermente della loro influenza, quindi può ancora essere trascurato come nel caso precedente; di conseguenza, la fluidodinamica continua, con una buona approssimazione, a essere gravitazionale e indipendente dalla fase gas.
- *Alta velocità superficiale del gas, $u_G > 7$ cm/s, e bassa pressione, $P < 3,5$ bar*: questo e il precedente corrispondono alle condizioni in cui sono stati condotti la maggior parte degli esperimenti su TBR riportati in letteratura; pressione quasi atmosferica e alta velocità del gas, fanno sì che il gradiente di pressione aumenti rispetto alla forza gravitazionale; di conseguenza, l'aumento del gradiente di pressione provoca una diminuzione dell'*hold-up* di liquido e quindi un aumento dell'efficienza di bagnatura del catalizzatore e dell'interfaccia gas-liquido; ciò è dovuto alla maggiore resistenza interfacciale gas-liquido, alla diminuzione del film liquido, e quindi anche alla maggiore diffusione del liquido sulla superficie esterna delle particelle e sulla sezione orizzontale del reattore in seguito alla grande portata di gas; gli effetti della portata del gas in questo caso, sono più evidenti alle alte portate di liquido che alle basse.
- *Bassa velocità superficiale del gas, $u_G < 2$ cm/s, e alta pressione, $P > 35$ bar*: come risultato di un incremento della pressione, o densità del gas, la caduta di pressione aumenta e così anche il gradiente di pressione; l'*hold-up* di liquido, l'efficienza di bagnatura e l'interfaccia gas-liquido si comportano come nel caso precedente, ma in modo meno marcato poiché il gradiente di pressione risente maggiormente delle variazioni di velocità superficiale del gas piuttosto che di quelle di densità; tuttavia, i cambiamenti sono relativamente maggiori rispetto a quelli del secondo caso che siano a basse o alte portate di liquido.
- *Alta velocità superficiale del gas, $u_G > 7$ cm/s, e alta pressione, $P > 35$ bar*: questo è il caso più importante in termini di sensibilità della fluidodinamica dall'influenza della pressione; a causa dell'elevata pressione nel reattore, o densità del gas, e dell'elevata velocità superficiale del gas, il gradiente di pressione aumenta notevolmente mentre l'*hold-up* di liquido diminuisce sensibilmente; quindi, lo spessore del film di liquido, a portata costante, diminuisce, mentre lo sforzo di taglio sull'interfaccia gas-liquido

cresce; ciò comporta un'ulteriore migliore diffusione del liquido sulla superficie esterna delle particelle e sulla sezione orizzontale del reattore; pertanto, efficienza di bagnatura del catalizzatore e interfaccia gas-liquido aumentano notevolmente; gli effetti dell'alta velocità di gas e pressione crescono all'aumentare della portata di liquido; qualitativamente, il terzo caso per la bassa pressione, e il quarto per la bassa velocità superficiale del gas, possono essere visti come i casi limite di questo; il passaggio dal regime *trickle* a quello ad impulso, ad una certa velocità superficiale del gas, è dato dall'aumento della portata del liquido.

Riassumendo, per una certa velocità di liquido, ad alte pressione e portata di gas, l'efficienza di bagnatura migliora notevolmente considerando che il gradiente di pressione aumenta significativamente e l'*hold-up* di liquido diminuisce considerevolmente. All'aumentare della portata di liquido, l'efficienza di bagnatura aumenta ulteriormente a causa di maggiore caduta di pressione e *hold-up* di liquido. A maggiori velocità superficiali della fase gas, si ha un aumento della tensione tangenziale all'interfaccia gas-liquido, la quale migliora la diffusione dell'*hold-up* di liquido sulla superficie delle particelle catalitiche e porta a un incremento dell'efficienza di bagnatura. L'effetto della velocità superficiale della fase gas sugli altri parametri, è più pronunciato a pressione elevata.

4.1.3 Il trasporto di materia

Nei sistemi trifasici come i TBR, è necessario stimare accuratamente la resistenza al trasporto di materia all'interfaccia gas-liquido, dato che esso può influenzare negativamente le prestazioni complessive del reattore. Tutti concordano che il modo migliore per affrontare il fenomeno dello scambio di materia per un reattore che opera in regime *trickle bed* sia quello di adottare la teoria del film sottile. Poche equazioni presenti in letteratura sono state, tuttavia, modellate considerando gli effetti congiunti delle portate, delle velocità superficiali, della pressione e quindi della densità della fase gas [271, 272, 273]. Infatti, come discusso in precedenza, lo spessore del film di liquido, a parità di portata massica, diminuisce sotto il duplice effetto dell'incremento di pressione e dell'aumento della velocità superficiale del gas: ciò si traduce in una migliore dispersione del film liquido sulla superficie esterna delle particelle impaccate, bagnandole maggiormente e allo stesso tempo aumentando l'area interfacciale gas-liquido incrementando lo scambio di materia [274, 275, 276].

4.1.4 Lo scale-up

Lo *scale-up* di TBR da dimensione laboratorio, a pilota, fino a taglia industriale non è immediato, come avviene per esempio nel caso di reattori CSTR, ma esistono in letteratura indicazioni di massima per affrontarlo, come ad esempio le pubblicazioni di Sie S. *et al.* [277] e Hickman D. *et al.* [278].

Ai fini industriali, un TBR deve operare con il completo utilizzo delle particelle catalitiche, che si raggiunge con un'ottimale efficienza di bagnatura, e che il tempo di contatto dei reagenti con la fase attiva sia sufficiente ad avere conversione totale. Di conseguenza, i parametri decisivi allo *scale-up*, sono il diametro del reattore, ovvero la sezione, che deve essere adeguata alla portata di liquido scelta, e la lunghezza del reattore, sulla base del tempo di contatto, o in alternativa del LHSV (*Liquid Hours Space Velocity*, Q_L/V_{cat} in $m^3/m^3/h$), desiderato. La portata di gas viene determinata di conseguenza sulla base della cinetica di reazione e dei concetti espressi nel corso del capitolo.

Tipiche dimensioni di TBR di taglia commerciale possono variare tra 1 e 2 metri di diametro e tra 7 e 10 metri di altezza [279, 280].

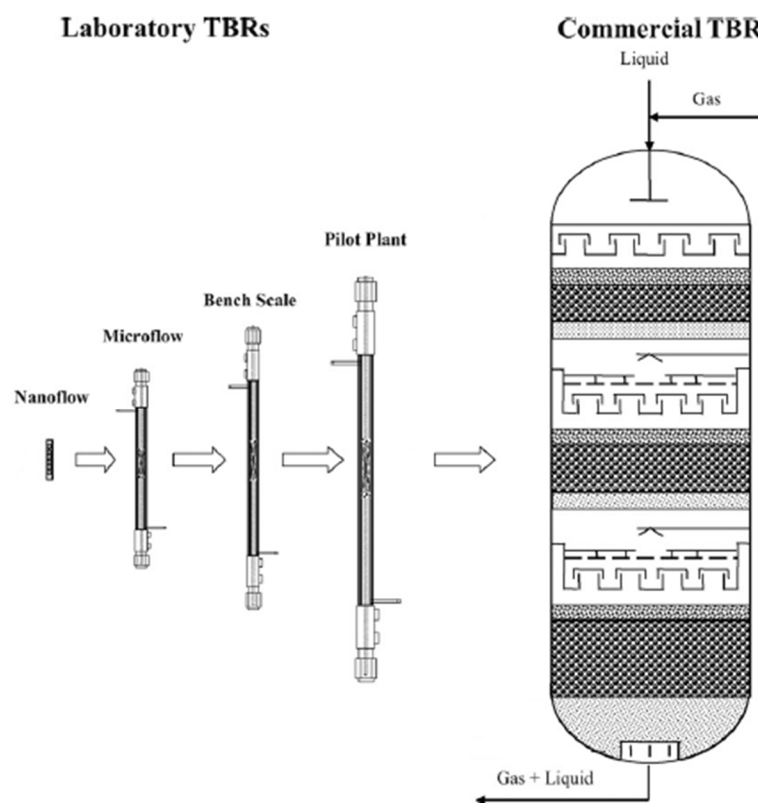


Figura 4.13: *scale-up* di TBR da *nanoflow* fino a scala industriale [242].

Seconda parte
Indagine sperimentale

Equipments e procedure operative

Per questo lavoro di dottorato sono state svolte prove sperimentali in un reattore batch e in reattori continui su due diverse scale (laboratorio e pilota); di seguito sono proposte le descrizioni di queste apparecchiature, delle procedure operative e dello strumento utilizzato per le analisi. Si chiude il capitolo illustrando la metodologia con la quale sono stati sintetizzati dei catalizzatori impiegati successivamente in test batch.

5.1 I catalizzatori commerciali impiegati

Nel compiere questo lavoro di tesi è stato preferito come riferimento un catalizzatore commerciale a base di rutenio supportato su carbone (Ru/C), comunemente impiegato nell'industria per l'idrogenazione catalitica. Infatti, questo tipo di sistema accoppia un'elevata area superficiale, che permette quindi di avere dispersioni metalliche molto alte e rallentamento nei fenomeni di sinterizzazione, ad una stabilità chimica eccellente in ambienti di reazione severi.

Quindi è stato deciso di utilizzare catalizzatori commerciali dell'azienda inglese Johnson Matthey: il JM 619 al 2% Ru/C e fornito in polvere per lo studio cinetico e, come vedremo in seguito, per i test con i reattori TBR è stato selezionato il JM 642, equivalente al JM 619 ma in pellet. Quest'ultimo ha forma cilindrica con diametro di 2 mm e lunghezza di 4 mm, mentre l'inerte impiegato per costituire il riempimento non attivo dei reattori è β -carburo di silicio (SiC) e presenta la medesima geometria cilindrica, sebbene di diametro maggiore (5 mm).

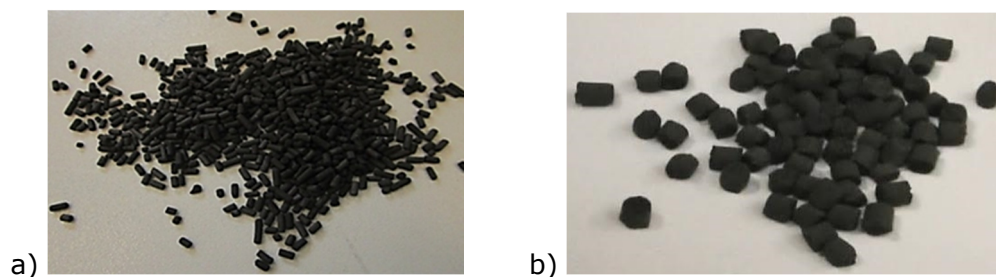


Figura 5.1: pellet di catalizzatore Ru/C (a) e β -carburo di silicio (SiC) (b).

5.2 I reattori di laboratorio

5.2.1 Il reattore batch

La reazione di idrogenazione catalitica in batch è stata studiata utilizzando un reattore in *Hastelloy C* con un volume di 300 mL, fornito dalla Parr Instruments (modello Parr 4560). Il reattore è equipaggiato con un controllore (Parr 4848) per la temperatura, la pressione e la velocità della girante. I limiti operativi del sistema sono 350°C, 210 bar e 600 rpm. Come si può osservare nella rappresentazione schematica in figura 5.3, il reattore è dotato di un ingresso di azoto e uno di idrogeno ad alta pressione. La carica del gas avviene per gorgogliamento di questo nel liquido, e lo scarico con una linea diretta al vent, su cui è presente un condensatore. Il reattore è riscaldato tramite una camicia con circolazione di olio diatermico (Lauda USH 350). Si possono condurre test sia con catalizzatore in polvere, sospeso nel liquido, o in pellet, utilizzando un cestello adeguato che si fissa all'albero della girante.

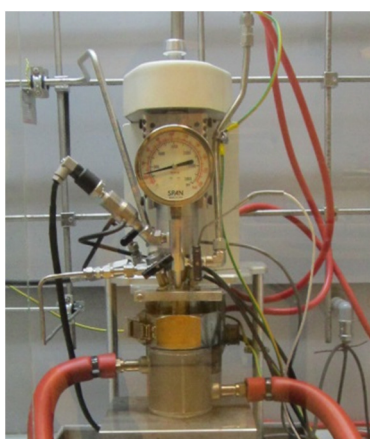


Figura 5.2: fotografia del reattore batch.

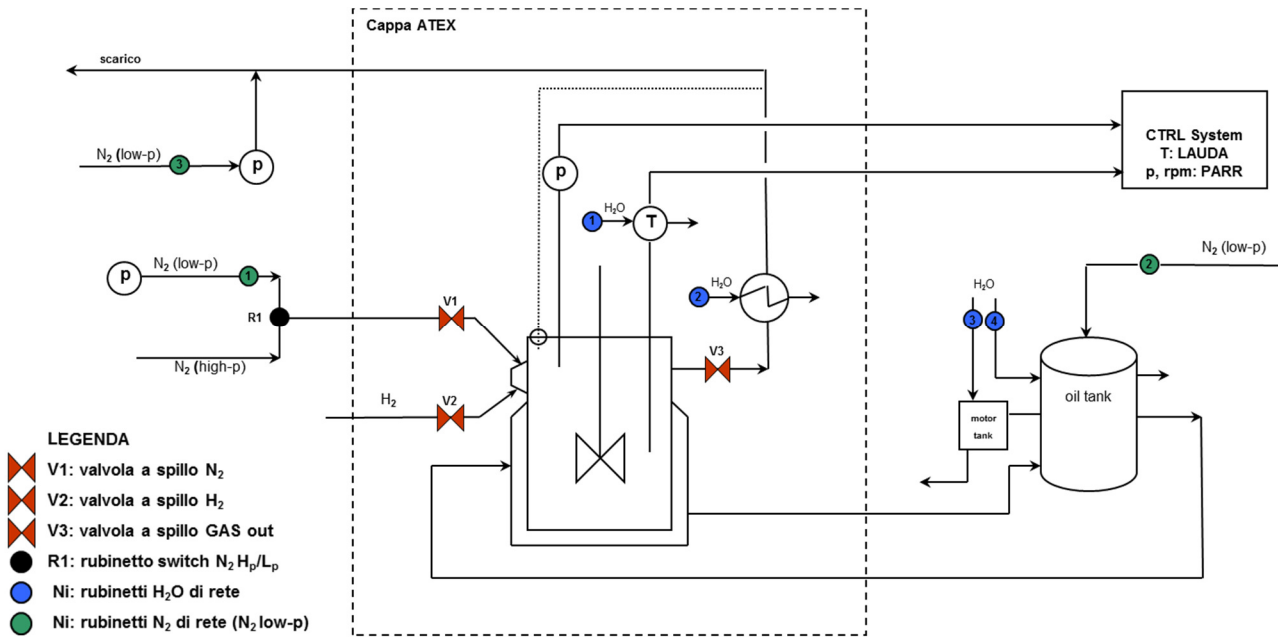


Figura 5.3: lay-out del reattore batch.

La conduzione delle prove sperimentali avviene seguendo una procedura il cui scopo è avere riproducibilità dei test e soprattutto evitare la formazione di miscele esplosive idrogeno-ossigeno (campo d'infiammabilità in aria a pressione atmosferica 4% - 74,5%).

Dopo aver inserito un volume di soluzione acquosa di almeno 150 mL (necessario per mantenere la termocoppia immersa nel liquido) e la quantità prevista di catalizzatore si procede con la chiusura del reattore. Dopo 5 minuti di agitazione a 600 rpm si preleva il campione che corrisponderà al tempo iniziale della prova. Richiuso il reattore in modo ermetico, s'impone la *set point* della girante a 600 rpm, si rende operativo il circuito di riscaldamento e si porta la temperatura nel reattore a 35°C. Raggiunta una temperatura stabile, si procede con la prima prova di tenuta pneumatica in presenza di azoto (variazione di pressione in mezz'ora inferiore allo 0,5%). Successivamente si inertizza il sistema portandolo ad alcuni bar di azoto e poi scaricando attendendo alcuni minuti, per tre volte consecutive. Dopo aver inertizzato, e quindi eliminata ogni traccia di ossigeno nel sistema, è possibile caricare l'idrogeno e procedere nuovamente alla prova di tenuta pneumatica, necessaria a causa della maggiore fugacità dell'idrogeno.

Verificata la tenuta del reattore, ci si porta alla pressione di idrogeno desiderata, s'impone la programmata del sistema di riscaldamento (un esempio è riportato in figura 5.4) e si avvia la prova.

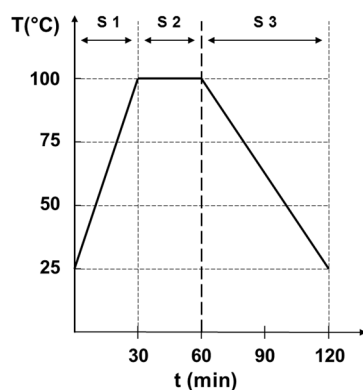


Figura 5.4: esempio di programmata di temperatura.

Al termine del test, si svuota il reattore dal gas mediante la linea di scarico; si ripete l'operazione d'inertizzazione per eliminare la presenza dell'idrogeno, mantenendo la girante in funzione per liberare anche quello disciolto; infine si apre il reattore e si preleva un campione di liquido corrispondente al tempo finale.

5.2.2 Il reattore continuo

Per i test in continuo è stato impiegato un reattore tubolare a letto fisso in SS 316, lungo 40 cm e di diametro 1 cm, per un volume complessivo di circa 30 mL. Il riscaldamento è garantito da due piastre elettriche e controllato grazie alla presenza di una termocoppia all'interno del reattore, posizionata per leggere la temperatura del letto catalitico. Il gas e il liquido sono alimentati in equicorrente con ingresso dall'alto. L'alimentazione del liquido è affidata ad una pompa HPLC (*Lab Alliance Series III*), attraverso la quale è possibile impostare la portata volumetrica desiderata tra 0,1 e 10 mL/min. La portata dell'idrogeno è invece gestita da un *Flow Controller* fornito dalla *Parr Instrument* (modello A2200E) con portate comprese tra 10 e 300 NmL/min. In uscita dal reattore è presente un condensatore che permette di diminuire la temperatura e condensare possibili vapori. Il liquido, accumulato in un serbatoio da 600 mL che funge anche da separatore liquido-gas, può essere campionato mediante una valvola automatica (*Brooks Instrument 5838P/A3AE*), oppure prelevato attraverso una valvola manuale.

Il controllo di pressione è gestito da un *Back Pressure Regulator* (BPR) fornito dalla *Brooks Instrument* (modello 0254); una volta impostato il *set point* della pressione di esercizio, il BPR agisce sulla valvola automatica in modo da mantenere la pressione del sistema nell'intorno del valore di *set point*. La temperatura e la pressione massime sono 400°C e 210 bar, rispettivamente. Il letto di catalizzatore è inserito tra due strati di sfere inerti di silice per essere mantenuto nella zona isoterma del reattore. La dimensione del catalizzatore, scelta in modo da rispettare il rapporto dei diametri reattore/particella che minimizza la possibilità di cammini preferenziali lungo le pareti, è pari a 480 – 800 µm.

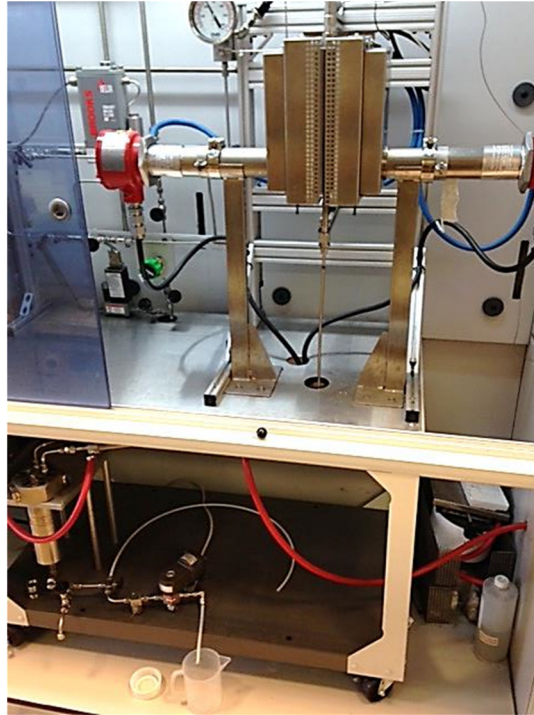


Figura 5.5: fotografia del reattore TBR scala laboratorio.

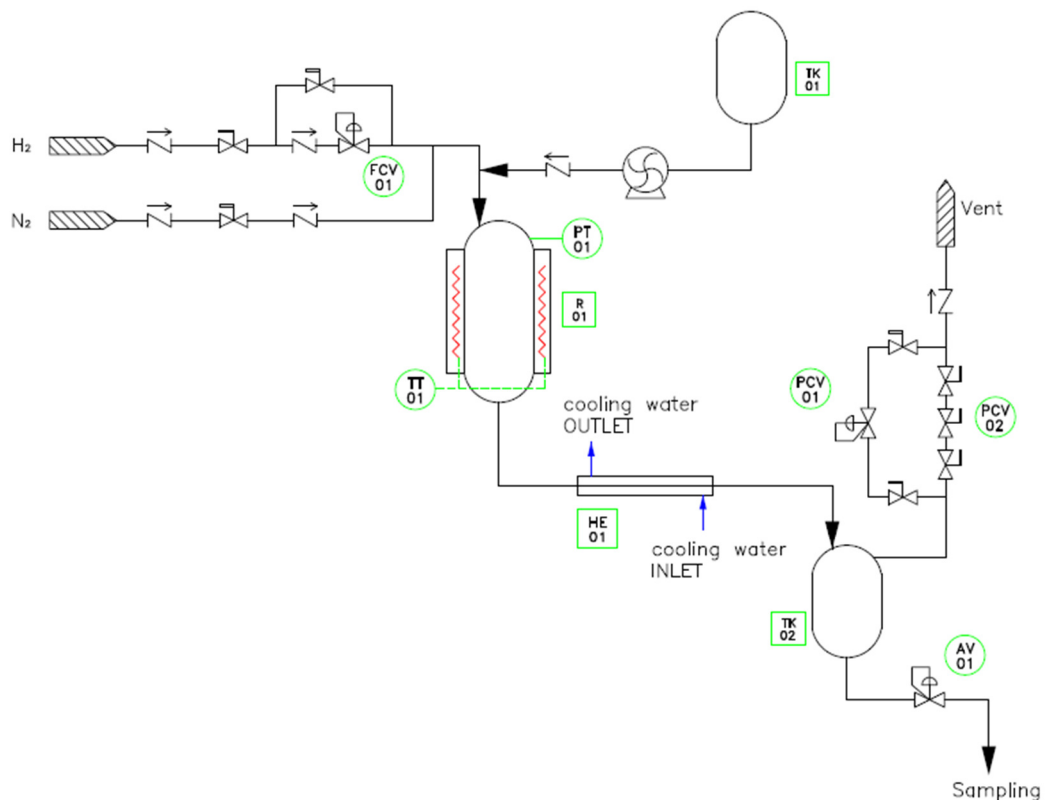


Figura 5.6: lay-out del reattore TBR scala laboratorio.

Anche in questo caso, allo stesso modo che per il reattore batch, è necessario procedere prima con la prova di tenuta pneumatica in azoto, poi con l'inertizzazione con azoto del sistema ed infine con la prova di tenuta in idrogeno per verificare l'adeguata chiusura del reattore.

Un'accortezza molto importante, nel caso di questo tipo di riscaldamento elettrico, è di portare il reattore in temperatura gradualmente, perché a causa del semplice sistema di controllo

on/off, le piastre vengono spente solo nel momento in cui il *set point* è raggiunto, ma rimangono calde ancora per un certo tempo, portando, per inerzia termica, la temperatura del sistema notevolmente sopra a quella voluta. Si ovvia a tale problema incrementando gradualmente i *set point* e raggiungendo la temperatura operativa in diversi step. La fase di riscaldamento è condotta alla pressione operativa per evitare evaporazione del liquido, in assenza di flussi d'ingresso di idrogeno e con acqua; raggiunte le condizioni volute si alimentano il gas e la soluzione zuccherina.

5.3 L'impianto pilota

In scala pilota, l'impianto di idrogenazione è costituito da un reattore a letto fisso, in SS 316, di volume pari a 10 L con 0,1 m di diametro. La soluzione di alimentazione, mantenuta in agitazione in un tank da 600 L ed a bassa temperatura (8°C) allo scopo di rallentare l'eventuale crescita microbica, viene premiscelata con l'idrogeno e pompata attraverso un riscaldatore a fascio tubiero, in cui è portata alla temperatura di esercizio. La miscela gas-liquido è alimentata quindi nella parte superiore del reattore a letto fisso, ed il liquido percola verso il basso lungo il riempimento catalitico in cui ha luogo la reazione. A differenza del reattore TBR in scala di laboratorio, il reattore in scala pilota è adiabatico e la temperatura del letto catalitico è monitorata grazie a cinque termocoppie posizionate lungo di esso. Il sistema è inoltre equipaggiato con una termocoppia sulla linea d'ingresso del riscaldatore e una in uscita dal reattore e due controllori di pressione in ingresso ed in uscita del reattore, al fine di misurare eventuali perdite di carico lungo il letto catalitico. Nonostante la configurazione non sia isoterma, grazie alla reazione che è esotermica, vi è un salto di temperatura tra la parte superiore e quella inferiore del reattore di pochi gradi Celsius.

Il letto catalitico è inserito tra due strati di materiale inerte: lo strato superiore è impiegato come distributore del liquido, il quale è alimentato in modo puntuale, mentre quello inferiore ha la funzione di sostegno del letto catalitico ed evita possibili perdite di catalizzatore per trascinamento (in figura 5.6 un esempio di composizione del letto).

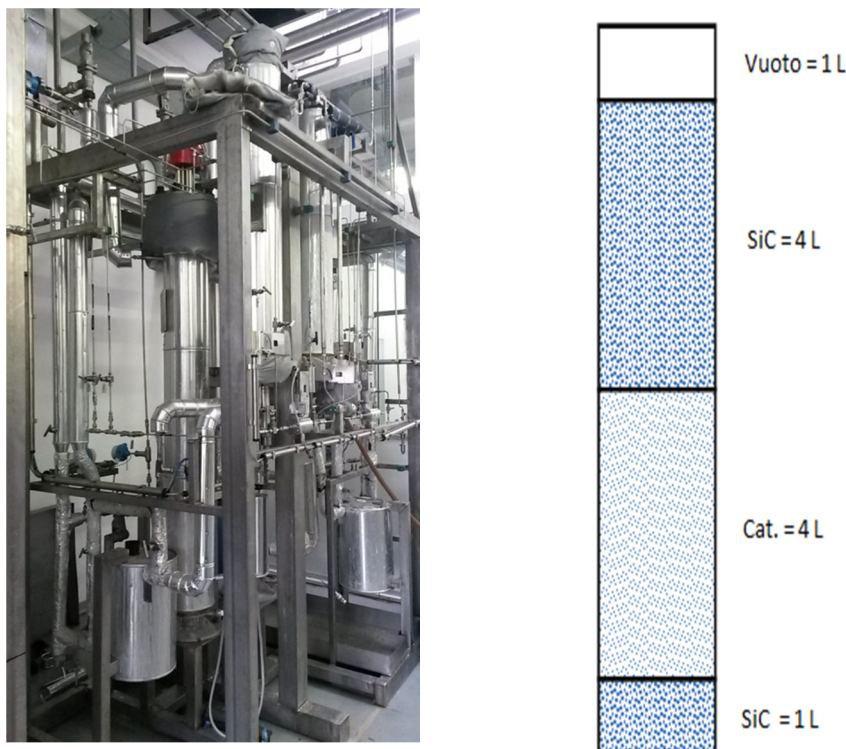


Figura 5.7: reattori dell'impianto pilota e rappresentazione schematica del letto fisso.

La carica del solido avviene per immissione dall'alto con il reattore parzialmente pieno di acqua, la quale viene anche flussata successivamente allo scopo di compattare al meglio il riempimento.

A differenza del caso dei reattori in scala di laboratorio, visti i volumi in gioco, è bene verificare la tenuta pneumatica del reattore prima con elio (molecola più simile all'idrogeno), effettuare i "lavaggi" con azoto per inertizzare il sistema e poi procedere all'alimentazione dell'idrogeno ed alla seconda prova di tenuta pneumatica.

5.4 Le analisi

I campioni prelevati da tutti e tre i sistemi sperimentali sono analizzati off-line, previa filtrazione (PTFE 0,22 μm) per rimuovere possibili residui e polvere di catalizzatore. Per misurare le concentrazioni di zuccheri e alcool contenuti nei campioni sono utilizzate due HPLC (*High Performance Liquid Chromatograph*): una *Dionex-HPLC* equipaggiata con una colonna *Varian MetaCarb 67H* (operante a 45°C), con detector IR e UV-vis (*Shodex*). L'eluente è una soluzione di H_2SO_4 (5 mM) diluita in acqua deionizzata. Il secondo HPLC è una *Perkin Elmer* equipaggiata con una colonna *Biorad Aminex 87P* (operante a 65°C), con detector IR (*Shodex*) e come fase mobile acqua.

Il metodo analitico è stato sviluppato per identificare numerose sostanze, tra cui glucosio, mannosio, galattosio, xilosio, arabinosio, sorbitolo, mannitolo, galattitolo, xilitolo, glicerolo, etanolo, acidi lattico, formico, acetico e levulinico.

5.5 L'espressione dei risultati

I risultati sono espressi mediante le definizioni classiche di conversione, selettività e resa:

- la conversione del i -esimo reagente χ_i , espressa in percentuale, è definita come la differenza della concentrazione di quello specifico reagente tra inizio e fine reazione, rispetto alla concentrazione iniziale:

$$\chi_i = \frac{(C_{o,i} - C_{f,i})}{C_{o,i}}$$

dove, $C_{o,i}$ e $C_{f,i}$ sono rispettivamente le concentrazioni del i -esimo reagente all'istante iniziale e finale, in g/L.

- La selettività verso il prodotto j -esimo S_j (% in massa) è definita come il rapporto tra la concentrazione di prodotto j generato C_j (g/L) e la concentrazione di reagente consumato:

$$S_j = \frac{C_j}{(C_{o,i} - C_{f,i})}$$

- La resa R è definita come il prodotto tra conversione e selettività, quindi corrisponde al rapporto tra la concentrazione del prodotto e la concentrazione iniziale di reagente:

$$R = \chi_i \times S_j = \frac{C_j}{C_{o,i}}$$

5.6 La sintesi dei catalizzatori sperimentali

In questo paragrafo è descritta la metodologia da me utilizzata presso i laboratori chimici di Clariant Heufeld (Germania), per sintetizzare una serie di catalizzatori da testare in batch per un confronto con il catalizzatore commerciale.

Sebbene abbiano la medesima fase attiva, il rutenio, tali catalizzatori sono notevolmente differenti rispetto a quello commerciale per la tipologia dei supporti scelti in luogo del carbone: ossido di titanio, ossido di zirconio e allumina.

Per la sintesi dei catalizzatori è stato utilizzato il metodo della *incipient wetness impregnation*. Il metallo attivo viene disciolto in acqua ed una quantità di soluzione precursore pari al volume dei pori del solido viene messa a contatto con il supporto, che per capillarità la assorbe. Dopo di che, il solido impregnato viene essiccato e poi calcinato al fine di eliminare le sostanze volatili e fissare il metallo precursore sul supporto.

La figura 5.8 mostra alcuni dei catalizzatori prima della fase di calcinazione, di colore rosato caratteristico dalla soluzione precursore a base di rutenio.



Figura 5.8: alcuni dei catalizzatori sintetizzati, prima della fase di calcinazione.

Inizialmente, su tutti i supporti è stato depositato rutenio con la soluzione $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. Poi per valutare possibili differenze dovute alla soluzione precursore, il supporto ZrO_2 #62 è stato impregnato anche con $\text{Ru}(\text{OAc})_3$ e con una soluzione acquosa del sale RuCl_3 . In quest'ultimo caso, vista la presenza del cloro, dopo la calcinazione è stato lavato il catalizzatore con ammoniaca, risciacquato con acqua per eliminarne ogni residuo e infine nuovamente essiccato. Nell'ultimo set di catalizzatori, si è voluta variare la dispersione del metallo, e questo è stato compiuto ripetendo la sintesi precedente ma immergendo i catalizzatori in una soluzione basica prima di procedere con l'essiccazione, in accordo con il brevetto di Kwak B. *et al.* [281]; sono state testate tre diverse basi: NaOH , KOH e CsOH . Tali catalizzatori sono stati successivamente lavati con acqua per eliminare il cloro, essiccati e infine calcinati nelle stesse condizioni dei precedenti. La fase attiva di tutti i catalizzatori prima di essere testati in batch, è stata ridotta e passivata in modo controllato.

Tabella 5.9: elenco dei catalizzatori sintetizzati.

TAG	Supporto	Precursore
A1	TiO_2 #19	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
B1	TiO_2 #20	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
C1	ZrO_2 #62	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
C2	ZrO_2 #62	$\text{Ru}(\text{Oac})_3$
D1	ZrO_2 #63	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
E1	ZrO_2 #64	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
F1	Al_2O_3	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
C3- NH_3	ZrO_2 #62	RuCl_3
C3- NaOH	ZrO_2 #62	RuCl_3
C3- KOH	ZrO_2 #62	RuCl_3
C3- CsOH	ZrO_2 #62	RuCl_3

Di seguito si riportano le condizioni di ciascuno step operativo. Dopo essere stati impregnati con la corretta quantità di soluzione i diversi supporti sono stati mantenuti in rotazione, come



mostrato in figura 5.10, a temperatura e pressione ambiente per mezz'ora; l'essiccazione è stata condotta a 120°C per 24 ore, mentre la calcinazione a 500°C per 4 ore con rampa di riscaldamento di mezzo grado al minuto; la riduzione del rutenio è stata condotta flussando in continuo circa 150 mL/min di una miscela al 2% di idrogeno in azoto a 300°C per 2 ore, con una rampa di riscaldamento di 2°C al minuto; mantenendo i catalizzatori sotto flusso di azoto, una volta raffreddati a temperatura ambiente, il metallo è stato passivato e stabilizzato per diretta immersione in acqua.

Figura 5.10: fase di pre-essicamento.

Come anticipato, nel caso degli ultimi quattro catalizzatori il procedimento di sintesi è stato variato: il primo, dopo calcinazione, è stato immerso in ammoniaca per 30 minuti allo scopo di eliminare il cloro e poi sciacquato con acqua, mentre gli altri, subito dopo l'essiccazione, sono stati immersi ciascuno in una differente base al 3,5 mol/L, per 2 ore e poi sciacquati con acqua numerose volte (10 cicli da 30 minuti in 200 mL d'acqua), finché qualsiasi traccia di cloro fosse stata completamente esportata, verificato con una soluzione a base di argento mostrata in figura 5.11.



Figura 5.11: soluzione a base d'argento usata per la verifica della presenza di cloro.

Le condizioni operative scelte per testare con un sistema batch questi catalizzatori sono riassunte nella tabella 5.12, dove il tempo di reazione pari a 5 ore è dovuto all'utilizzo di catalizzatori in pellet anziché in polvere.

Tabella 5.12: condizioni operative per i test in batch.

T, °C	85
P, bar	20
C xilosio, g/L	50
vel. ag., rpm	600
t batch, h	5
C Ru, g/L	0,167

Lo studio cinetico

Nel terzo capitolo di questo lavoro, è stato presentato e discusso lo studio bibliografico svolto a proposito della reazione di idrogenazione catalitica di carboidrati, finalizzata all'ottenimento di alcool zuccherini. In quel contesto, è stato evidenziato come la letteratura sia, a tale riguardo, piuttosto carente, in particolare nello specifico dell'idrogenazione di xilosio a xilitolo impiegando catalizzatori a base di rutenio.

Gli articoli si focalizzano principalmente sulla cinetica e sulle prestazioni di catalizzatori a base di nichel, mentre, per quelli a base rutenio, più che altro vengono date evidenze della notevole attività e stabilità rispetto agli altri, limitandosi quindi a caratterizzarli per confronto, ma senza entrare mai nel merito della ricerca e comprensione dei fenomeni che determinano la loro eventuale diversa reattività.

Una delle poche eccezioni è l'articolo di Wisniak *et al.* [282], che affronta l'idrogenazione catalitica di xilosio a xilitolo con catalizzatori a base di rutenio, rodio e palladio, supportati su carbone (5% di fase attiva). Per ovvie ragioni, l'analisi si concentrerà sui dati raccolti con il catalizzatore a base di rutenio, che tra l'altro risulta il più performante dei tre.

I risultati presentati in questa pubblicazione sono frutto di prove sperimentali svolte con un reattore batch da un litro e loro verifiche hanno evidenziato la necessità di lavorare con una velocità di agitazione superiore ai 900 rpm per avere la certezza di essere in regime controllante cinetico. Sono stati indagati tempi di reazioni da 10 a 100 minuti, temperature comprese tra 70 e 125°C, pressioni da 7 a 60 bar di idrogeno e percentuali di catalizzatore

variabili dall'1 al 10% della massa secca di xilosio. Nell'articolo non è specificato se il catalizzatore utilizzato è in polvere o pellet.

Il risultato principale riportato nella pubblicazione di Wisniak *et al.* [282] è che la cinetica della reazione di idrogenazione dello xilosio a xilitolo è esprimibile con una legge del primo ordine, del tipo:

$$r_A = kC_A \quad \text{Eq. 6.1}$$

dove, r è la velocità di reazione espressa in mol/L/s, k è la costante cinetica, in s^{-1} , e C è la concentrazione di xilosio, in mol/L.

Inoltre, a conclusione dell'articolo è proposto un meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood per valutare la costante cinetica k :

$$k = \frac{k' C_t^2 K_H P_H}{(1 + \sqrt{K_H P_H})^2} \quad \text{Eq. 6.2}$$

dove, k' è la costante di reazione apparente dei reagenti assorbiti sulla superficie del catalizzatore, C_t la concentrazione totale dei siti attivi, K_H la costante di adsorbimento di un atomo di idrogeno e P_H la pressione di idrogeno.

L'interpretazione di tale modello, correlato a una legge cinetica del primo ordine, suggerisce, quindi, che la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dello xilosio in soluzione e che la costante cinetica dipende dall'area superficiale del catalizzatore, dalla pressione e dalla costante di adsorbimento dell'idrogeno. Inoltre, il desorbimento dello xilitolo non influisce nella cinetica della reazione (assente nell'equazione di k), tesi confermata da Wisniak *et al.* per temperature di esercizio maggiori di 80°C, e che il catalizzatore attui un adsorbimento dissociativo delle molecole di idrogeno in ioni H^+ , ipotesi espressa dalla presenza di $\sqrt{K_H P_H}$ a denominatore, nell'equazione 6.2.

In contrasto con quanto riportato nell'articolo, le prove sperimentali preliminari svolte nel corso di questa ricerca di dottorato per studiare e ottimizzare la reattività del catalizzatore, hanno suggerito una diversa interpretazione; nelle prove sperimentali condotte a diverse concentrazioni iniziali di xilosio, non è mai stata, infatti, osservata una dipendenza lineare della velocità di reazione dalla concentrazione iniziale dello zucchero, il che fa dubitare che la reazione di idrogenazione sia effettivamente governata da una legge di ordine uno.

Di conseguenza, per risolvere questo dubbio e per verificare il reale ordine di reazione, è stato deciso di svolgere delle prove sperimentali in regime cinetico. La comprensione di dettaglio della reazione di idrogenazione degli zuccheri è necessaria per ottenere le informazioni fondamentali a effettuare lo scale-up su reattori di taglia commerciale e inoltre, l'effettivo ordine di reazione è di primaria importanza nello sviluppo industriale di questo processo, perché influente sulla corretta scelta della tipologia di reattore da utilizzare e per ottenere informazioni sull'effetto della concentrazione dello *stream* zuccherino sulle prestazioni del processo.

Per svolgere questo studio cinetico il catalizzatore impiegato è stato il JM 619 al 2% Ru/C, fornito in polvere al fine di minimizzare le resistenze dovute al trasferimento di materia.

Il reattore batch adottato è stato presentato nel quinto capitolo, dove sono stati riportati anche i dettagli del sistema di analisi HPLC.

In nessun test è stata rilevata la presenza di sostanze diverse dallo xilosio residuo o prodotti di reazione differenti dallo xilitolo: questo perché nelle condizioni di reazione particolarmente lievi utilizzate in questa campagna sperimentale sono sfavorite le reazioni secondarie, quali ad esempio l'isomerizzazione dello xilosio a xilulosio con successiva possibile idrogenazione ad arabitolo.

6.1 Le condizioni di regime cinetico e le limitazioni al mass transfer

In presenza di un catalizzatore altamente poroso, come nel caso in questione, bisogna tener conto che la reazione avviene su tutta la superficie disponibile, la quale è principalmente quella interna. Di conseguenza, per ricavare l'espressione cinetica bisogna considerare i vari processi che possono costituire una resistenza alla reazione.

Questi possono essere distinti come segue:

- *resistenza esterna*: i reagenti migrano dalla massa del fluido (bulk) alla superficie esterna del catalizzatore;
- *resistenza della diffusione nei pori*: poiché l'interno della particella esibisce la massima parte della superficie catalitica, la reazione avviene in modo prevalente all'interno della particella, pertanto i reagenti devono diffondere liberamente all'interno dei pori;
- *resistenza dei fenomeni superficiali*: ad un certo punto del loro spostamento, le molecole reagenti vengono legate dalla superficie del catalizzatore, dove reagiscono formando prodotti che vengono successivamente rimessi nella fase fluida presente dentro i pori;
- *resistenza della diffusione nei pori per i prodotti*: i prodotti diffondono quindi verso l'esterno della particella;
- *resistenza esterna per i prodotti*: i prodotti infine migrano dalla bocca dei pori al bulk del liquido.

In breve, affinché la reazione avvenga, i reagenti devono giungere in prossimità della fase attiva e i prodotti se ne devono allontanare, generando gradienti di concentrazione: quindi i fenomeni di trasporto di materia giocano un ruolo fondamentale ed il loro accoppiamento con la reazione chimica determina il comportamento globale del sistema. Di conseguenza, per trarre considerazioni esclusivamente sulla cinetica chimica della reazione è necessario scegliere condizioni operative che minimizzino le influenze del trasporto di materia.

6.2 La resistenza esterna – approccio sperimentale

La resistenza esterna è fortemente influenzata dalla velocità di agitazione, quindi, in maniera da escludere l'effetto di questa sui risultati, sono state condotte delle prove sperimentali esplorative a differente velocità di rotazione della girante (300, 400, 500 e 600 rpm) per individuare quella più adeguata. È stata impiegata una soluzione acquosa di xilosio (50 g/L) e l'idrogenazione è stata condotta a una temperatura di 85°C, una pressione di 25 bar di idrogeno e un tempo di reazione di 20 minuti, con una minima quantità di catalizzatore JM 619 pari a 0,2 g per 150 mL di volume di liquido.

Dai risultati di conversione dello xilosio è stato riscontrato che al valore di 400 rpm si inizia a delineare il plateau, da cui la conversione rimane costante all'aumentare della velocità di agitazione. Di conseguenza, con questo sistema batch e impiegando 150 mL di soluzione, a differenza dei test svolti da Wisniak *et al.* i quali hanno adoperato un reattore da 1 L, è stato possibile affermare che per evitare l'influenza del trasferimento di materia dal bulk del liquido alla superficie del catalizzatore fosse sufficiente utilizzare una velocità superiore a 400 rpm. Ad ogni modo, per essere conservativi, è stato preferito fissare per tutte le prove la massima velocità di agitazione pari a 600 rpm.

6.3 L'ordine di reazione e le costanti cinetiche

Come detto in precedenza, Wisniak *et al.* [282] hanno proposto di caratterizzare la reazione di idrogenazione dello xilosio a xilitolo impiegando un catalizzatore a base di rutenio, con una legge cinetica del primo ordine, del tipo:

$$r = kC = -\frac{dC}{dt} \quad \text{Eq. 6.3}$$

da cui integrando:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \quad \text{Eq. 6.4}$$

si ottiene l'equazione:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad \text{Eq. 6.5}$$

Quindi, nel caso di cinetica di reazione del primo ordine, riportando in un piano cartesiano il logaritmo naturale del rapporto delle concentrazioni C/C_0 rispetto al tempo di reazione t , si ottiene una retta passante per l'origine con la costante cinetica k come coefficiente angolare.

Invece, sin dai primi risultati, riportati nel grafico 6.1, è stato evidente che i punti sperimentali non si dispongono su delle rette.

Questo aspetto è stato ulteriormente verificato utilizzando diverse concentrazioni iniziali di xilosio, quali 0,33, 0,67, 1 e 1,33 mol/L (50, 100, 150 e 200 g/L rispettivamente), e differenti temperature, quali 70, 85, 100 e 120°C. A causa dell'assenza di una valvola di campionamento sul reattore batch utilizzato per lo studio e quindi l'impossibilità di campionamento direttamente la miscela di reazione agli intervalli di tempo prestabiliti, sono stati allestiti singoli

test per ogni tempo di reazione che è stato deciso di prendere in esame. Questo approccio, potenzialmente rischioso visto il conseguente incremento dell'errore associato ai vari dati, è stato però validato dal fatto che gli andamenti sperimentali mantengono un'eccellente coerenza.

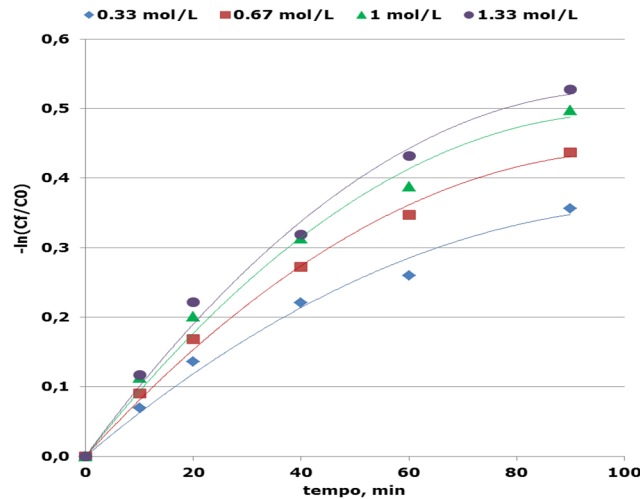


Grafico 6.1: individuazione dell'andamento per valutare l'ordine di reazione (70°C).

Ulteriore conferma è osservabile dai grafici riportati nella figura 6.2, in cui è stata espressa la conversione ottenuta rispetto alla concentrazione iniziale di xilosio. Per una reazione del primo ordine, infatti, l'aumento di concentrazione del reagente porta proporzionalmente ad un incremento della velocità di reazione e di conseguenza la conversione rimane costante, ottenendo una linea orizzontale nel grafico conversione vs concentrazione iniziale. Ma questo non si osserva nei grafici della figura 6.2, dove l'ottenimento di linee discendenti fanno ipotizzare che la velocità di reazione sia caratterizzata da un esponente inferiore a uno.

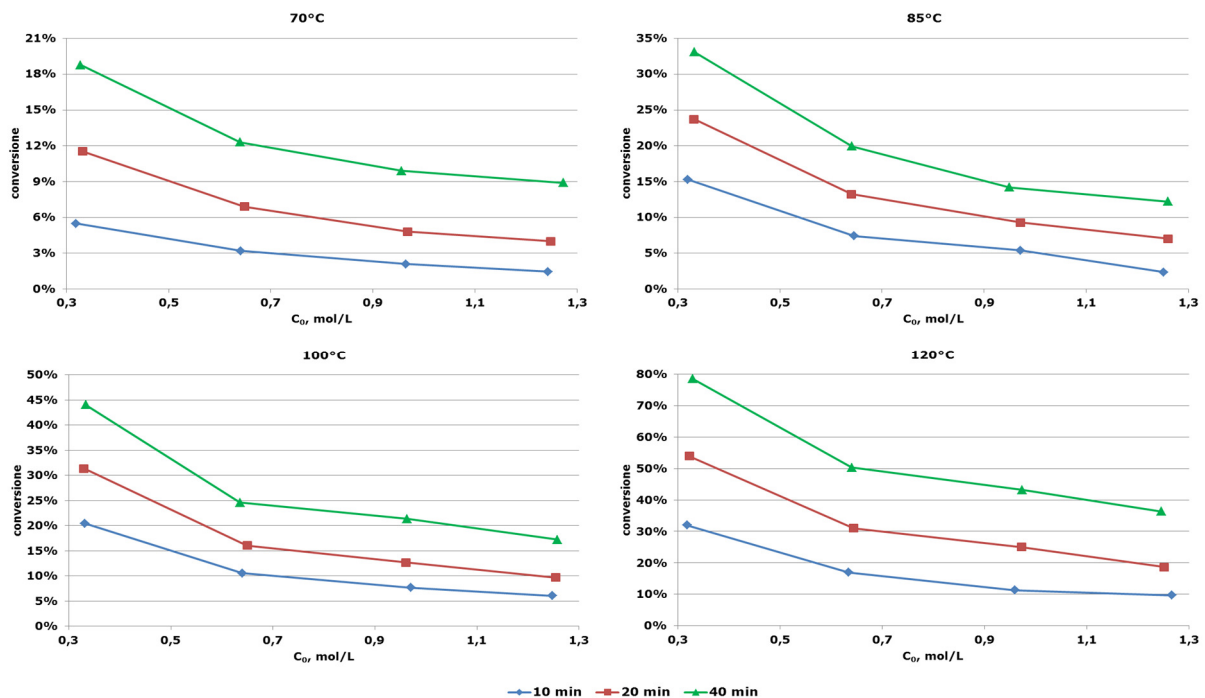


Figura 6.2: confronto tra gli andamenti delle conversioni a diversi tempi di reazione e differenti temperature.

Tenendo presente il bilancio dinamico di materia di un sistema chiuso e la legge di potenza per un ordine n-esimo:

$$\frac{dC_j}{dt} = r_j = kC_j^n \quad \text{Eq. 6.6}$$

È possibile scrivere l'equazione:

$$t = C_{j0} \int_0^x \frac{dx}{kC_j^n} \quad \text{Eq. 6.7}$$

Risolvendo l'integrale, si può esprimere la conversione x , in funzione della concentrazione iniziale dello xilosio C_{j0} , del tempo t , dell'ordine di reazione n e della costante cinetica k :

$$x = 1 - [1 - ktC_{j0}^{n-1}(1 - n)]^{1/1-n} \quad \text{Eq. 6.8}$$

Infine, processando con questa equazione i dati ottenuti con le prove sperimentali, alle quattro diverse temperature, si ottengono ordini di reazione n di circa 0,3 mentre nella tabella 6.3 sono riportati i parametri caratteristici della reazione valutati come rapporto tra le velocità di reazione alle diverse temperature e la concentrazione iniziale di xilosio.

Tabella 6.3: parametri caratteristici della reazione.

$T, ^\circ\text{C}$	r/C_0
70	3.89E-05
85	6.68E-05
100	9.78E-05
120	1.86E-04

6.4 La resistenza esterna – approccio teorico

Come ulteriore verifica che i risultati dei test non sono affetti da limitazione al mass transfer esterno, di seguito si riporta un approccio teorico.

Correlando i numeri di Sherwood (Eq. 6.9), Reynolds (Eq. 6.10) e Schmidt (Eq. 6.11), considerando il reattore batch come volume di controllo, è possibile mettere in relazione il trasferimento di materia esterno con la velocità di agitazione impiegata (Eq. 6.12):

$$Sh = \frac{k_m D_r}{\mathcal{D}_A} \quad \text{Eq. 6.9}$$

$$Re = \frac{\rho N d^2}{\mu} \quad \text{Eq. 6.10}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}_A} \quad \text{Eq. 6.11}$$

$$Sh = 2 + 0,552 Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad \text{Eq. 6.12}$$

Dove, k_m è la costante di trasferimento di materia esterno, D_r è il diametro del reattore, \mathcal{D}_A è la diffusività libera, ρ e μ sono la densità e viscosità della soluzione, N è la velocità di agitazione e d è il diametro dell'agitatore.

In letteratura non è stato possibile reperire la diffusività dello xilosio, ma con buona approssimazione si può utilizzare quella del glucosio, che è $\mathfrak{D}_{\text{Gluc}} = 6,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [286]; inoltre, questo dato è valutato a 25°C, quindi si può ritenere conservativo rispetto alla reale diffusività che si ha nell'ambiente di reazione, a temperatura di circa 100°C.

Quindi fissando la velocità di agitazione al valore impiegato per i test è possibile valutare la costante di trasferimento di materia esterno, da cui si definisce un parametro caratteristico del mass transfer considerando l'area specifica della particella di catalizzatore a_v , assimilata a una sfera:

$$a_v = \frac{S_{\text{particella}}}{V_{\text{particella}}} = \frac{3}{R} \quad \text{Eq. 6.13}$$

Per i test cinetici è stato impiegato il catalizzatore in polvere, la cui dimensione caratteristica delle particelle è 50 μm . Da cui risulta che il parametro caratteristico del trasferimento di materia esterno $k_m a_v = 0,241 \text{ s}^{-1}$ è decisamente maggiore dei parametri caratteristici della reazione (tabella 6.3) e di conseguenza i risultati cinetici non sono affetti da limitazioni al mass transfer esterno.

6.5 La resistenza alla diffusione nei pori

La verifica dell'effetto della resistenza alla diffusione all'interno dei pori è meno agevole, infatti non è possibile escluderla per diretto confronto tra risultati di prove sperimentali ma solamente a posteriori.

La fase liquida che permea il solido è per definizione stagnante, poiché qualunque sia la velocità relativa tra il liquido del bulk e la particella di catalizzatore, all'interno di essa i suoi effetti non possono manifestarsi. Ne consegue che il trasporto dei reagenti nella fase solida avviene esclusivamente per diffusione, in accordo con la legge di Fick:

$$N_A = -D_e \frac{dC_A}{dx} \quad \text{Eq. 6.14}$$

dove, N_A è il flusso di materia del reagente e D_e il coefficiente di diffusività effettiva, il quale deriva dal coefficiente di diffusività libera \mathfrak{D}_A , corretto per adattarsi alla situazione reale:

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[1 - \left(r_A / r_p \right)^4 \right] \mathfrak{D}_A \quad \text{Eq. 6.15}$$

Viene considerato il grado di vuoto del solido ε , definito come il rapporto tra il volume dei pori e quello globale della particella, generalmente compreso tra 0,3 e 0,6; in assenza di dati sperimentali, normalmente è considerato 0,4. Il secondo parametro che discosta dall'idealità il fenomeno della diffusione dei reagenti all'interno dei pori è la tortuosità di questi: τ esprime quindi la tortuosità del solido e corrisponde al rapporto tra il cammino effettivo e lo spostamento lineare compiuto dal reagente, comunemente tra 2 e 7; un valore ragionevole in assenza di dati sperimentali di solito è 4. Infine il termine tra parentesi quadre è funzione del raggio medio molecolare r_A e di quello dei pori r_p ; usualmente si verifica che $r_A \ll r_p$ e quindi il termine non si discosta da 1.

Visto che il coefficiente di diffusività effettiva tiene già conto di quanto il sistema si discosta dall'idealità, è possibile impostare l'equazione di bilancio considerando un poro ideale cilindrico, di raggio r_p e lunghezza L . Si assume che la reazione sia isoterma, isobara, avvenga sulla superficie del poro e in prima battuta si considera una legge cinetica del primo ordine:

$$-D_e \left(\pi r_p^2 \frac{dC_A}{dx} \right)_x + D_e \left(\pi r_p^2 \frac{dC_A}{dx} \right)_{x+\Delta x} = (k_s C_A) 2\pi r_p \Delta x \quad \text{Eq. 6.16}$$

dove k_s corrisponde alla costante cinetica riferita all'unità di superficie del poro; riarrangiando i termini e facendo tendere Δx a zero, si ottiene l'equazione differenziale di secondo grado:

$$\frac{d}{dx} \left(D_e \frac{dC_A}{dx} \right) = \frac{2k_s}{r_p} C_A \quad \text{Eq. 6.17}$$

ovvero

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{2k_s}{r_p D_e} C_A \quad \text{Eq. 6.18}$$

In generale la relazione tra le costanti cinetiche in unità diverse è data da:

$$k \left[\frac{1}{h} \right] V [m^3] = k_m \left[\frac{m^3}{kg \cdot h} \right] m [kg] = k_s \left[\frac{m}{h} \right] S [m^2] \quad \text{Eq. 6.19}$$

quindi considerando il poro cilindrico, si può riscrivere l'eq. 6.15 riferendosi all'unità di volume:

$$k = k_s \frac{S}{V} = k_s \frac{2\pi r_p L}{\pi r^2 L} = \frac{2k_s}{r_p} \quad \text{Eq. 6.20}$$

e ponendo:

$$\chi = \frac{x}{L} \quad \text{Eq. 6.21}$$

si ottiene l'equazione semplificata:

$$\frac{d^2 C_A}{d\chi^2} = L^2 \frac{k}{D_e} C_A \quad \text{Eq. 6.22}$$

Ponendo le condizioni al contorno, ovvero che la concentrazione del reagente alla bocca del poro sia uguale a quella sulla superficie esterna del catalizzatore:

$$C_A = C_{A,s} \quad \text{per } \chi = 0 \quad \text{Eq. 6.23}$$

e che non vi sia flusso all'estremità interna del poro:

$$\frac{dC_A}{d\chi} = 0 \quad \text{per } \chi = 1 \quad \text{Eq. 6.24}$$

La soluzione dell'equazione differenziale eq. 6.22 è:

$$\frac{C_A}{C_{A,s}} = \frac{\cosh \left[\phi \left(1 - \frac{\chi}{L} \right) \right]}{\cosh[\phi]} \quad \text{Eq. 6.25}$$

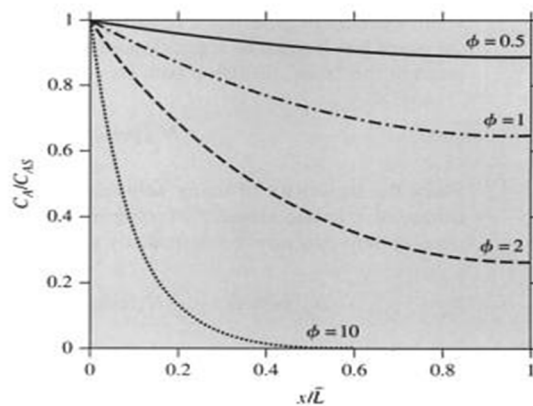


Figura 6.4: andamento della concentrazione del reagente lungo il poro rispetto a quella di superficie, al variare del modulo di Thiele [283].

Al fine di questa trattazione è sufficiente concentrarsi sul modulo di Thiele, individuabile nell'eq. 6.22:

$$\phi = L \sqrt{\frac{k}{D_e}} = \sqrt{\frac{k C_{A,s}}{L^2 D_e C_{A,s}}} \quad \text{Eq. 6.26}$$

Infatti questo parametro mette a confronto il termine cinetico (a numeratore) e il fenomeno diffusivo di trasporto di materia (denominatore), indicando quale sia quello limitante. Se ne deduce che per $\phi < 1$ la resistenza della diffusione del reagente nei pori è minima, quindi si può intendere che la concentrazione del reagente sia costante lungo i pori e che il fenomeno controllante sia quello cinetico, mentre per $\phi > 1$ la resistenza della diffusione nei pori è decisamente più significativa, perciò limitante, situazione in cui svolgere uno studio cinetico non darebbe risultati attendibili.

Il modulo di Thiele, estrapolato considerando un singolo poro, può essere esteso all'intero volume di una generica particella esprimendo L come il rapporto tra il volume e la superficie esterna della particella, che nel caso particolare in cui si assimili sferica diventa:

$$L = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} \quad \text{Eq. 6.27}$$

Inoltre, si può generalizzare il modulo di Thiele a cinetiche di ordine n :

$$\phi = L \frac{(-r_{A,s})}{\left[2D_e \int_{C_{A,e}}^{C_{A,s}} (-r_A) dC_A\right]^{1/2}} \quad \text{Eq. 6.28}$$

Dove sono prese in considerazione le concentrazioni sulla superficie $C_{A,s}$ e quella in superficie all'equilibrio $C_{A,e}$.

Risolvendo quest'ultima equazione si definisce il modulo di Thiele come:

$$\phi = L \sqrt{\frac{(n+1)kC_{A,s}^{n-1}}{2D_e}} \quad \text{Eq. 6.29}$$

La verifica dell'attendibilità di queste generalizzazioni del modulo di Thiele sono state condotte e rese note da Aris [284]. Nell'articolo viene riportato come le curve nei diversi casi coincidano tutte con la curva "originaria" valutata sul singolo poro con una legge cinetica del primo ordine, tranne che per moduli di Thiele intermedi, per i quali comunque non si osservano discostamenti superiori al 18%. Ad ogni modo, al fine di questa trattazione, l'interesse è da rivolgere ai casi con $\phi < 1$, per i quali le generalizzazioni sono state accertate.

Un altro articolo a cui fare riferimento è quello di Hong et al. [285], nel quale viene fatto un confronto tra le curve derivanti da una cinetica del primo ordine rispetto ad una di ordine zero.

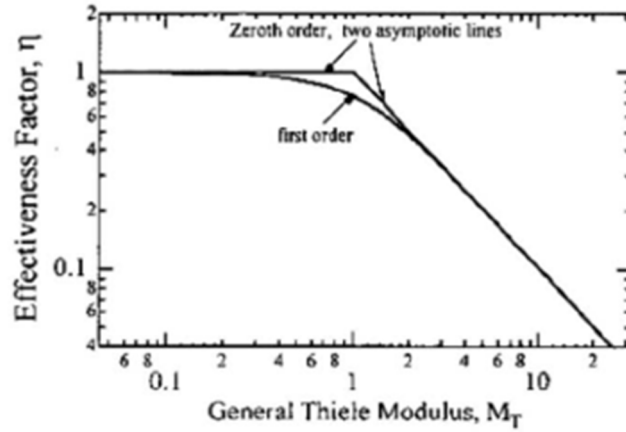


Figura 6.5: Confronto del fattore d'efficienza tra una reazione di ordine zero e ordine uno [285].

Come si può osservare in quest'ultima figura, solitamente piuttosto che al modulo di Thiele si fa riferimento al parametro di efficienza η , il quale esprime quanto la velocità della reazione osservata ($r_{A,obs}$) si discosta da quella che si avrebbe in assenza di resistenza alla diffusione del reagente nei pori ($r_{A,max}$):

$$\eta = \frac{r_{A,obs}}{r_{A,max}} \quad \text{Eq. 6.30}$$

La velocità di reazione massima, quindi non limitata dalla diffusione, sull'intera particella è:

$$r_{A,max} = V_p r C_{A,s} = \frac{4}{3} \pi R^3 k C_{A,s} \quad \text{Eq. 6.31}$$

Mentre si può derivare la velocità reale dal concetto che in condizioni stazionarie il flusso di reagente che entra nella particella è equivalente al consumo netto dato dalla reazione:

$$r_{A,obs} = 4\pi R^2 D_e \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} \quad \text{Eq. 6.32}$$

Sostituendo nell'eq. 6.30 si ottiene:

$$\eta = \frac{4\pi R^2 D_e \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R}}{\frac{4}{3} \pi R^3 k C_{A,s}} = \frac{3}{R} \frac{D_e}{k} \frac{\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R}}{C_{A,s}} \quad \text{Eq. 6.33}$$

la cui soluzione è:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \left[\frac{1}{\tanh(\phi)} - \frac{1}{\phi} \right] \quad \text{Eq. 6.34}$$

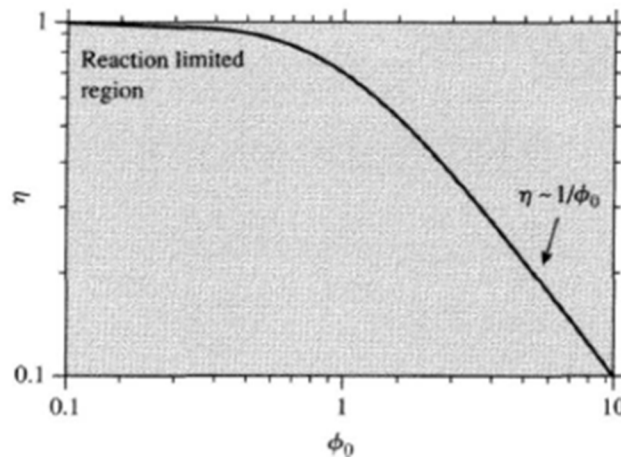


Figura 6.6: fattore di efficienza η in funzione del modulo di Thiele [283].

Concludendo, per verificare che la diffusione dei reagenti nei pori, soprattutto quella dello xilosio, non sia limitante rispetto la cinetica della reazione d'idrogenazione è necessario assicurarsi che il modulo di Thiele sia molto minore di uno, ovvero:

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D_e}} \ll 1 \quad \text{Eq. 6.35}$$

Come precedentemente illustrato, considerando una porosità media $\bar{\varepsilon}$ pari a 0,4 e una tortuosità media $\bar{\tau}$ pari a 4, la diffusività equivalente risulta $D_e = 6,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, mentre la dimensione caratteristica del catalizzatore in polvere impiegato per lo studio è pari a 50 μm .

Quindi è stato fissato $\phi = 0,1$ in modo da estrapolare il valore della costante cinetica massima consentita affinché lo studio sia condotto in regime cinetico controllante:

$$k = \left(0,1 \frac{3}{R}\right)^2 D_e = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad \text{Eq. 6.36}$$

Tale valore risulta maggiore dei parametri caratteristici della reazione derivati sperimentalmente (tabella 6.3) e quindi si può assolutamente escludere che la diffusione dello xilosio nei pori influenzi i risultati delle prove sperimentali svolte.

6.6 La determinazione dell'energia di attivazione

Individuate le costanti cinetiche, grazie all'equazione di Arrhenius (Eq. 6.37), è possibile valutare l'energia di attivazione E_a (kJ/mol) necessaria alla reazione di idrogenazione catalitica dello xilosio, come coefficiente angolare della retta che si ottiene riportando in un grafico il logaritmo naturale delle costanti cinetiche k in funzione dell'inverso della temperatura T in Kelvin (Eq. 6.38).

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 6.37}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 6.38}$$

dove, K_0 è il fattore pre-esponenziale, espresso in s^{-1} , e R è la costante dei gas, pari a $8,315 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}\cdot\text{mol}$.

Quindi, dal coefficiente angolare dell'equazione della retta di tendenza riportata nel grafico 6.7, è stata individuata un'energia di attivazione pari a 34,1 kJ/mol, in linea con il valore pubblicato da Wisniak *et al.* (21 kJ/mol). A ulteriore conferma, in letteratura sono presenti un maggior numero di articoli riportanti l'energia di attivazione dell'idrogenazione di glucosio, la quale è ragionevole ipotizzare possa essere simile a quella dello xilosio. Infatti, sebbene con utilizzo di catalizzatore al nichel, diversi articoli riportano energie di attivazione comprese tra 18 e 70 kJ/mol [287, 288, 289].

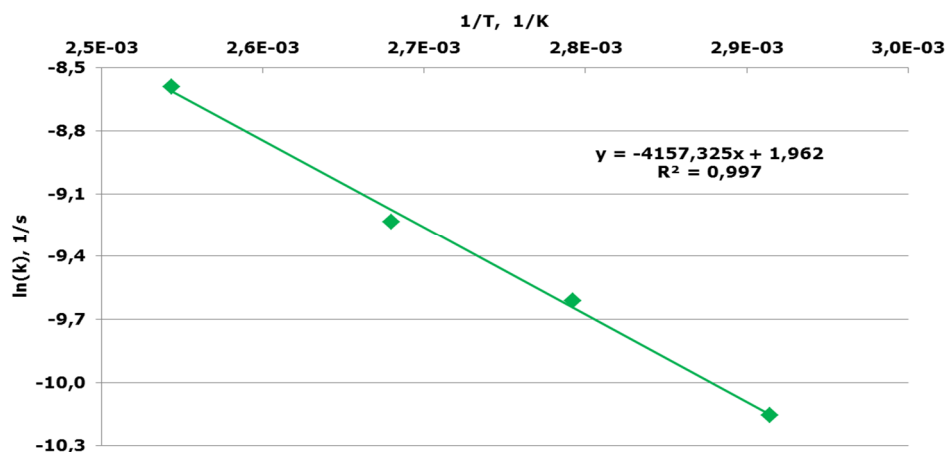


Grafico 6.7: determinazione dell'energia di attivazione della reazione.

6.7 L'influenza del prodotto sul cammino di reazione

Al fine di verificare se lo xilitolo prodotto dall'idrogenazione dello xilosio influenzi il cammino di reazione o interferisca con la cinetica, ad esempio perché caratterizzato da un lento desorbimento dai siti attivi del catalizzatore, sono state svolte delle prove con una soluzione di xilosio, successivamente ripetute con l'aggiunta di xilitolo nel liquido di partenza.

Tutti i test sono stati effettuati a 85°C, 30 bar di idrogeno, con una soluzione di 100 g/L di xilosio, 0,2 g di catalizzatore per 150 mL di volume di liquido e con tre diversi tempi di reazione, corrispondenti a 10, 20 e 40 minuti. Nella seconda serie di prove, sono stati aggiunti in ciascuna 5 g/L di xilitolo, corrispondente circa alla quantità di prodotto che si ottiene, in queste condizioni operative, dopo un tempo di reazione di 20 minuti.

Come mostra il grafico 6.8, dove è riportato il confronto tra i risultati, lo xilitolo non influenza le prestazioni delle prove e quindi si può concludere che non compie un'azione inibente nei confronti della reazione e che, a questa temperatura, il desorbimento non influenza in maniera controllante la cinetica chimica.

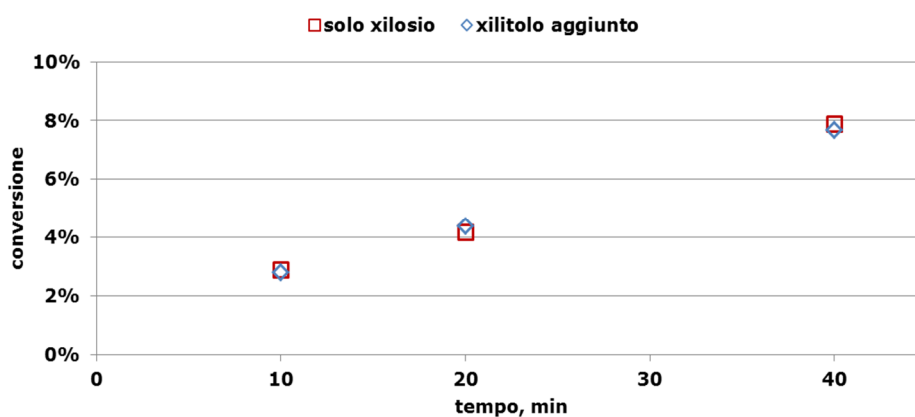


Grafico 6.8: prove svolte con e senza aggiunta di xilitolo.

6.8 La pressione totale

Allo scopo di verificare l'effetto della pressione totale del sistema sulla solubilità dell'idrogeno nel liquido, sono state svolte delle prove in batch. Tutte sono state effettuate con una pressione parziale di 20 bar di idrogeno, mentre a ciascuna è stata aggiunta una differente sovrappressione di azoto.

Per tutte sono state impiegate le condizioni operative di 85°C, 600 rpm, 20 min di tempo di reazione e 0,2 g di catalizzatore con 150 mL di soluzione a 50 g/L di xilosio.

Dai risultati ottenuti non è stata evidenziata una significativa differenza di conversione dello xilosio, confermando la legge di Henry, la quale sostiene che a temperatura costante la solubilità di un gas in un liquido non cambia sebbene vari la pressione totale del sistema.

6.9 L'effetto della temperatura

L'effetto della temperatura di reazione sull'idrogenazione di xilosio con catalizzatore Ru/C è stato indagato con circa 50 test, i cui risultati sono riportati nei grafici della figura 6.9. Sono state impiegate temperature variabili tra 70 e 120°C, tempi di reazione di 10, 20 e 40 minuti e quattro diverse concentrazioni iniziali di xilosio, ovvero 0,33 - 0,67 - 1 e 1,33 mol/L.

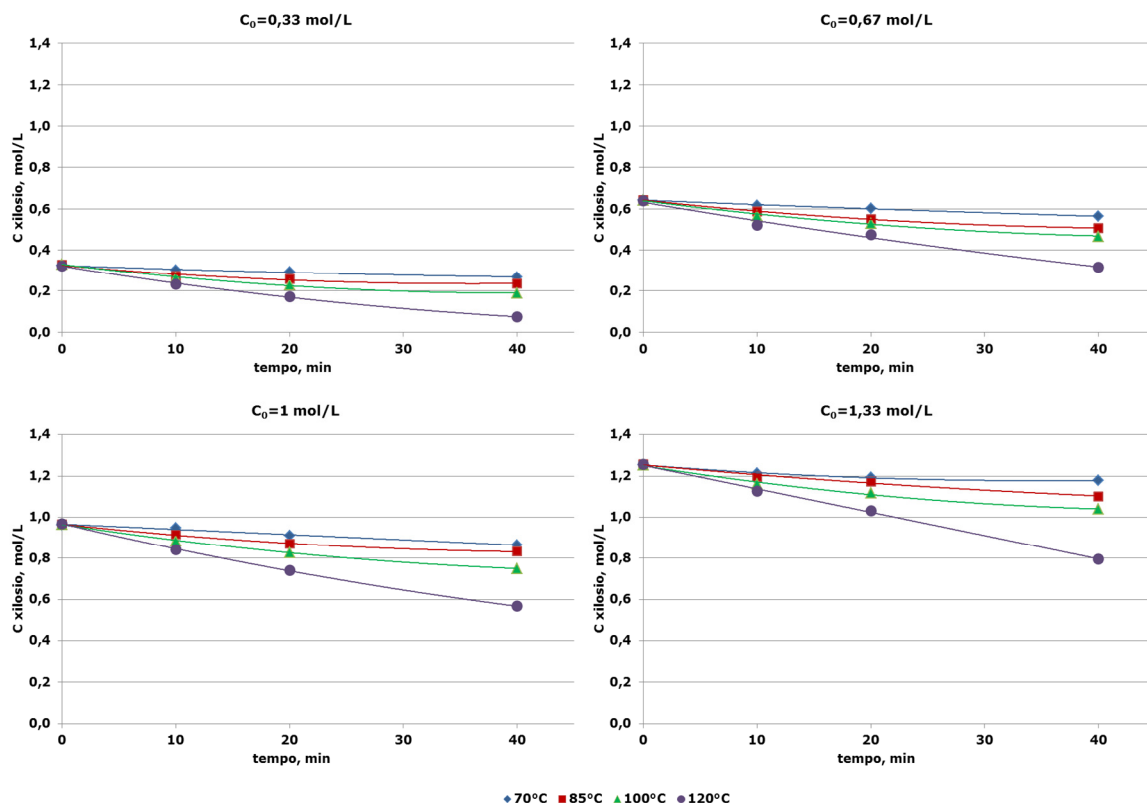


Figura 6.9: effetto della temperatura su test a diverse concentrazioni iniziali di xilosio.

I risultati mostrano chiaramente che all'aumento della temperatura corrisponde un incremento delle moli di xilosio consumate e di conseguenza una maggiore conversione.

Inoltre, si può notare (figura 6.9) come, considerando la medesima temperatura nei quattro casi di diversa concentrazione iniziale di xilosio, la pendenza delle linee di tendenza, che rappresenta la velocità di reazione, non vari di molto. In una cinetica del primo ordine la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale di reagente, quindi raddoppiando ad esempio la concentrazione iniziale di xilosio, si dovrebbe, nel medesimo tempo di reazione, ottenere un consumo doppio di reagente.

Per entrare maggiormente nel dettaglio, nel grafico 6.10, si riportano i risultati ottenuti a 85°C con le quattro differenti concentrazioni iniziali di xilosio. Come si può osservare, le pendenze sono molto simili, e considerando il tempo di reazione di 40 minuti, il consumo di moli di xilosio è all'incirca pari a 0,15 moli in tutti i casi.

Questo conferma ulteriormente che la reazione di idrogenazione dello xilosio non è di primo ordine, ma di un ordine tendente a zero.

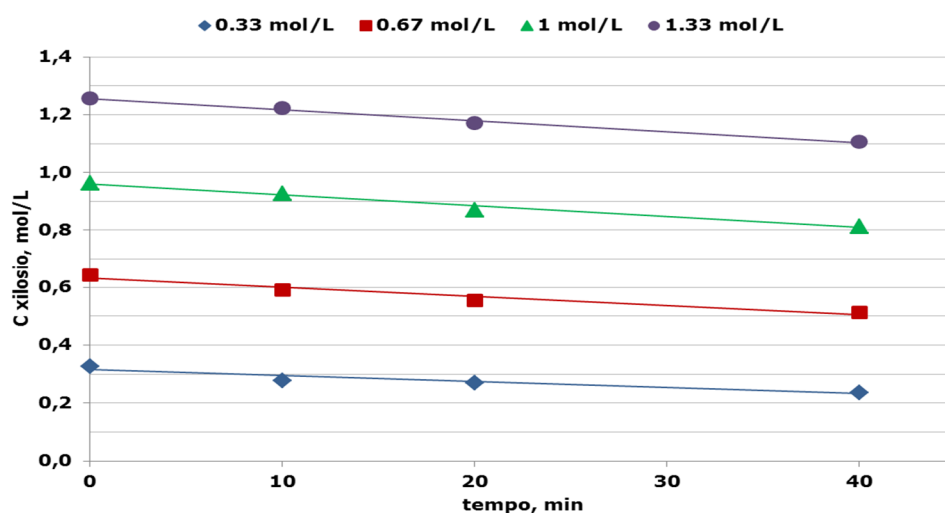


Grafico 6.10: prove a diverse concentrazioni iniziali di xilosio, a 85°C.

6.10 Considerazioni conclusive

L'obiettivo dello studio cinetico appena presentato era di ottenere maggiori indicazioni sulla cinetica della reazione di idrogenazione di xilosio a xilitolo, in presenza di un catalizzatore a base di rutenio supportato su carbone. Le informazioni ottenute, seppure ancora parziali, hanno effettivamente permesso di determinare alcuni parametri, che hanno in alcuni casi confermato e in altri confutato le evidenze a disposizione nella letteratura.

In prima battuta, è stata affrontata la determinazione dell'ordine della reazione nei confronti della concentrazione dello xilosio, partendo da un caso analogo, l'articolo di Wisniak *et al.* [282] del 1974. Come già accennato in precedenza, questo parametro è di particolare interesse dal punto di vista industriale, per ragioni economiche e di progettazione impiantistica. Infatti, prima dello step catalitico di idrogenazione, è previsto un concentratore per portare la concentrazione del liquido proveniente da purificazione di biomassa

lignocellulosica, al valore voluto. Quindi, tenendo conto dei costi associati alla concentrazione di uno *stream* zuccherino acquoso, la comprensione dell'effetto della concentrazione dello xilosio sulla reazione è decisamente importante per ottimizzare il rapporto tra prestazioni del processo e costi operativi.

I dati ottenuti tramite questa campagna sperimentale, effettuata in condizioni di regime cinetico senza influenza dei fenomeni di trasporto di materia, hanno chiaramente mostrato che, alle concentrazioni di xilosio indagate, l'ordine di reazione rispetto allo xilosio è prossimo allo zero, ovvero che la velocità della reazione è poco influenzata dalla concentrazione iniziale del reagente. Questo dato è quindi in evidente contrasto con quanto affermato nell'articolo di confronto, dove invece era stata osservata una linearità tra concentrazione e velocità. Considerando l'elevata mole di dati sperimentali, che hanno peraltro sempre mostrato coerenza tra di loro, prodotta nell'ambito di questo lavoro di dottorato, si sono andati a ricercare potenziali fonti d'incertezza nell'articolo di Wisniak *et al.*.

Confrontando le due metodologie di lavoro, è stato effettivamente reperito nell'articolo un aspetto che lascia perplessi e apre la possibilità a considerare il risultato ottenuto in questo studio più affidabile. Infatti, la metodologia di analisi dello xilosio impiegata, riportata nell'articolo di Wisniak *et al.* [290], si basa sull'utilizzo di una titolazione con idrossilammina cloridrato in metanolo, usando blu di timolo come indicatore: questo tipo di analisi, considerandone la complessità e il piccolo intervallo di concentrazioni da andare a determinare, può senza alcun dubbio essere considerata meno precisa ed affidabile di una determinazione tramite HPLC con rivelatore a indice di rifrazione.

A ulteriore sostegno delle nostre conclusioni possiamo citare l'articolo di E. Crezee *et al.* [291] nel quale viene presentato uno studio cinetico dell'idrogenazione di glucosio a sorbitolo nelle medesime condizioni operative e con un catalizzatore equivalente, osservando andamenti simili per quanto riguarda gli ordini di reazione e l'energia di attivazione. Infatti, dai risultati ottenuti, E. Crezee *et al.* estrapolano un ordine di reazione unitario per basse concentrazioni di reagente (minori di 0,3 mol/L), che diminuisce a zero aumentando la concentrazione ed entrando nell'intervallo da noi studiato (0,33 – 1,33 mol/L).

Basandosi sui dati sperimentali ottenuti, è stato possibile anche valutare l'energia di attivazione della reazione, che è risultata essere pari a 34 kJ/mol, in linea con quanto la letteratura riporta per l'idrogenazione degli zuccheri (xilosio e glucosio) in presenza sia di catalizzatori al rutenio che al nichel (ad esempio 55 kJ/mol per E. Crezee *et al.* [291]). Non è quindi stato possibile osservare un chiaro effetto su questo parametro dell'utilizzo di un tipo di fase attiva catalitica rispetto all'altra. Per questo motivo, l'effettiva maggiore reattività del rutenio rispetto al nichel non può essere confermata supportandosi su questi dati sperimentali. Tuttavia, rimane la preferenza di utilizzo del metallo nobile, grazie alla sua maggiore stabilità e sostenibilità.

La reattività

Nonostante il minor costo dei catalizzatori a base nichel e sebbene in letteratura vi siano molti più studi che riguardano il loro impiego nella reazione d'idrogenazione di zuccheri, nel processo oggetto di studio sono stati impiegati catalizzatori con fase attiva a base di rutenio. Tale scelta è dovuta alle caratteristiche peculiari di questo metallo per la reazione di idrogenazione degli zuccheri, in particolare la reattività elevata e la stabilità notevolmente superiore a quella del nichel e all'intenzione di rendere il processo più sostenibile dal punto di vista ambientale.

Si tenga presente che essendo lo studio in questione calato in un processo più ampio, era richiesto che con la reazione di idrogenazione si ottenesse la conversione completa degli zuccheri alimentati: questa necessità deriva dal fatto che il catalizzatore impiegato nel successivo step catalitico, dove gli alcool zuccherini sono trasformati in glicoli tramite idrogenolisi, può essere avvelenato in maniera irreversibile dalla presenza di zuccheri residui nello *stream* idrogenato.

Un altro aspetto da puntualizzare riguarda lo studio della selettività della reazione; infatti, riferendosi ai cammini di reazione riportati nel terzo capitolo (grafico 3.1 e 3.2), la reazione d'idrogenazione di uno zucchero può portare alla produzione di differenti isomeri strutturali del corrispettivo alcool zuccherino. Quindi, nel caso dell'utilizzo di miscele di diversi carboidrati (ad esempio xilosio e arabinosio) non è possibile fornire un dato chiaro di selettività isolata per ciascuna specie chimica (ovvero, quanto arabitolo sia prodotto dall'arabinosio e quanto invece dallo xilosio). Tuttavia questo aspetto non presenta un'influenza decisiva sullo sviluppo del

processo per due ragioni principali. Prima di tutto, è stato verificato che il bilancio globale degli zuccheri ad alcool zuccherini è sempre mantenuto e che quindi non si osservano reazioni secondarie che portino alla formazione di altre specie chimiche di diversa natura (es. acidi, aldeidi) o di degradazione con formazione di sottoprodotti a minor numero di atomi di carbonio. In secondo luogo, si è confermato che nella successiva reazione d'idrogenolisi a glicoli, la reattività dei vari alcool zuccherini coinvolti (xilitolo, arabitolo, sorbitolo, mannitolo e galattitolo) è equivalente sia dal punto di vista del cammino di reazione che, ancora più nel dettaglio, dell'attività e selettività ai due principali prodotti desiderati, ovvero etilen glicole e 1,2-propilen glicole.

Per le ragioni illustrate, lo studio di reattività si concentrerà in maniera quasi esclusiva sulla verifica della conversione degli zuccheri alle diverse condizioni di reazione, tralasciando lo studio delle selettività.

7.1 La scelta del catalizzatore

Come anticipato, la reazione d'idrogenazione è stata ottimizzata preferendo un catalizzatore commerciale a base di rutenio supportato su carbone (Ru/C). I due principali candidati, forniti dall'azienda Johnson Matthey, sono chimicamente equivalenti e differiscono esclusivamente per la quantità di metallo:

- JM 618: 5%wt Ru/C;
- JM 619: 2%wt Ru/C.

Per prendere una decisione in merito alla scelta del catalizzatore è stata condotta un'indagine preliminare per determinare l'influenza della quantità di catalizzatore, in termini di massa di Ru introdotta nel reattore, sulla conversione dello xilosio. Allo scopo sono stati svolti quattro test d'idrogenazione in cui è stata variata la quantità di fase attiva, tra 0,042 e 0,006 g per 150 mL di soluzione acquosa di xilosio (50 g/L). Le condizioni operative iniziali, definite prendendo spunto da alcuni principali articoli componenti la bibliografia della reazione [118, 149, 150, 153, 155, 157, 158, 162, 163], sono temperatura di 85°C, pressione di 20 bar d'idrogeno, tempo di permanenza pari a 30 minuti e velocità di agitazione di 600 rpm.

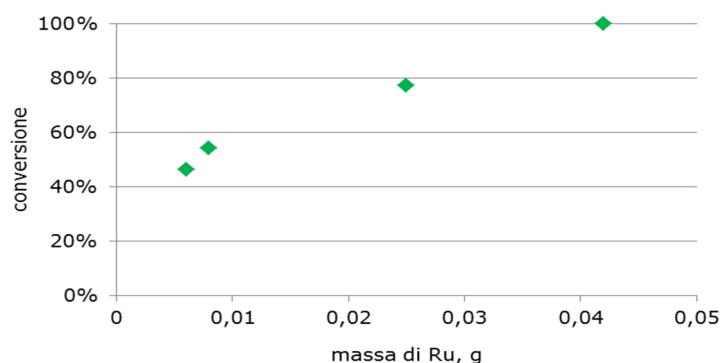


Grafico 7.1: confronto della conversione di xilosio ottenuta in funzione della massa di rutenio utilizzata nell'idrogenazione di una soluzione sintetica a 50 g/L, 85°C e 20 bar di H₂.

Dal grafico 7.1 si evince che con una quantità di rutenio pari a 0,042 g si ottiene la conversione totale dello xilosio, mentre il test in cui sono stati utilizzati 0,025 g di metallo nobile presenta conversione di xilosio pari al 77%.

Di conseguenza è stata scelta una quantità di rutenio pari a 0,025 g perché non ottenendo conversione completa era possibile confrontare le performance dei due catalizzatori. Quindi sono stati testati i catalizzatori commerciali Ru/C, il JM 618 (5%wt Ru) ed il JM 619 (2%wt Ru), che, a parità di massa di Ru utilizzata, hanno mostrato conversioni dello xilosio diverse tra loro, pari rispettivamente al 68,9 e 76,4%. Il JM 619 è risultato il catalizzatore più performante ed è stato definitivamente scelto come catalizzatore per proseguire lo studio.

Avendo la medesima fase attiva e lo stesso supporto, la probabile spiegazione di questa differenza è da attribuire alla dimensione delle particelle di rutenio; infatti, è plausibile supporre che, a parità di area superficiale, il metallo contenuto nel JM 619 al 2%wt sia maggiormente disperso e con particelle più piccole rispetto al JM 618.

Una volta individuato il catalizzatore più performante, sono stati testati nel reattore batch numerosi liquidi zuccherini provenienti da biomasse lignocellulosiche di varia natura, quali ad esempio bagassa, ontano, miscanto e paglia di riso. Dai test è stato osservato che la variazione della biomassa di partenza implica sostanziali variazioni di pH della soluzione zuccherina in ingresso allo step d'idrogenazione. Di conseguenza sono state svolte, in batch, diverse prove mirate alla verifica di eventuali effetti sull'attività del catalizzatore dovuti all'oscillazione di questo.

7.2 L'influenza del pH della soluzione

In funzione della biomassa utilizzata, il pH dello *stream* zuccherino purificato in ingresso all'operazione d'idrogenazione può variare in un intervallo di due-tre unità. Per standardizzare il pH in ingresso alla catalisi si dovrebbe quindi aggiungere un'operazione di correzione del pH, che comporterebbe sia un costo operativo aggiuntivo che un'addizione di composti inorganici potenzialmente dannosi per il catalizzatore. Perciò, allo scopo di valutare l'effettiva necessità di questa operazione sono svolte quattro prove con soluzioni a diverso pH, scelto in funzione dell'intervallo osservato per le soluzioni purificate provenienti da diverse biomasse, ovvero tra 5 e 8,5. Nelle medesime condizioni operative delle prove sperimentali presentate in precedenza, sono stati svolti i test riportati in tabella 7.2 con i relativi risultati.

Tabella 7.2: confronto dei dati di conversione e selettività totale in funzione del pH iniziale nell'idrogenazione di soluzioni zuccherine reali a 50 g/L, 85°C e 20 bar di H₂.

pHs	pHr	conv., %	selett., %wt
5,00	5,65	73,8	98
6,24	5,71	76,9	100
7,07	6,01	79,7	100
8,24	7,20	76,4	100

Dove, pH_s corrisponde al pH della soluzione di xilosio e pH_r a quello che assume la soluzione dopo l'aggiunta del catalizzatore in polvere.

Come si può notare, l'aggiunta del catalizzatore alla soluzione genera una sorta di effetto tampone che tende a portare il pH verso il valore 5,5 - 6: questo fatto, dovuto probabilmente ad un'acidità intrinseca del supporto carbonioso, contribuisce quindi a restringere l'intervallo del pH dell'ambiente di reazione. In più, si può notare dai dati di conversione e selettività in tabella 7.4 che i diversi valori di pH non sembrano avere un'influenza decisiva sulle prestazioni della reazione, considerando che la conversione oscilla di qualche punto percentuale in maniera poco significativa. A fronte di ciò, si può effettivamente escludere la necessità di prevedere una correzione del pH dei liquidi.

7.3 Le prove sperimentali in continuo

Prima di affrontare le prove sperimentali svolte in laboratorio con il sistema continuo è necessario porre l'attenzione su alcuni parametri che differiscono dal sistema batch.

Essendo il liquido e il gas introdotti in continuo, si farà riferimento al rapporto molare di idrogeno rispetto alle moli di zuccheri alimentati (H_2 /zuccheri espresso in mol/mol) piuttosto che alla pressione del sistema. In batch la pressione dell'ambiente di reazione corrisponde alle moli d'idrogeno disponibili, mentre nel caso di questa specifica reazione condotta in un reattore continuo, dove le moli d'idrogeno necessarie alla reazione sono introdotte con l'alimentazione gassosa, ha l'unico scopo di evitare l'evaporazione del liquido alimentato in alta temperatura. La scelta del valore di pressione da utilizzare come riferimento per il successivo sviluppo di processo è stata effettuata tenendo conto di una serie di considerazioni di processo. Infatti, appurato che, dal punto di vista teorico, l'idrogenazione di uno zucchero al corrispondente alcool zuccherino non è sfavorita all'aumento della pressione, essendo una reazione che avviene con diminuzione del numero di moli, si è scelto di lavorare ad un valore di pressione di 80 bar, nonostante già a 60 bar si fossero ottenuti i risultati target di processo.

Questa scelta è stata motivata dal fatto che la successiva conversione degli alcool zuccherini a glicoli, tramite reazione di idrogenolisi, ha invece una prestazione ottimizzata lavorando a 80 bar. In maniera da potere idealmente operare con due reattori sequenziali in cascata, la pressione della reazione in idrogenazione dovrà essere uguale e/o leggermente superiore a quella dell'idrogenolisi.

Un altro parametro da introdurre è il *Liquid Hourly Space Velocity*, LHSV, definito come il rapporto tra la portata volumetrica di soluzione zuccherina in alimentazione e il volume di catalizzatore (mL/h/mL ovvero h^{-1}). Questo parametro è riconducibile al tempo di contatto tra le molecole di zucchero presenti in soluzione e la fase attiva del catalizzatore.

Il catalizzatore utilizzato nei test in regime continuo è il JM 642 (equivalente al JM 619, 2%wt Ru/C) ma fornito in pellet di forma cilindrica (2x4 mm). Per essere impiegato nel sistema continuo di laboratorio e rispettare le condizioni dettate dalla fluidodinamica dei TBR, ovvero

che il rapporto tra diametro della particella e diametro interno del reattore sia maggiore di 20 [258], è stato adeguatamente ridotto in granuli di dimensione compresa tra 480 e 800 μm . Al fine di escludere che il trattamento meccanico di riduzione apporti sostanziali modifiche alla struttura del catalizzatore, quali riduzione del volume dei pori o aumento del diametro medio dei pori, i pellet e i granuli sono stati caratterizzati per comparare le isoterme di adsorbimento di ciascuno. Il confronto tra le due isteresi, riportato in figura 7.3, mostra chiaramente che la riduzione della dimensione del catalizzatore non ha influenze microscopiche, infatti le curve combaciano esprimendo una medesima distribuzione dei pori.

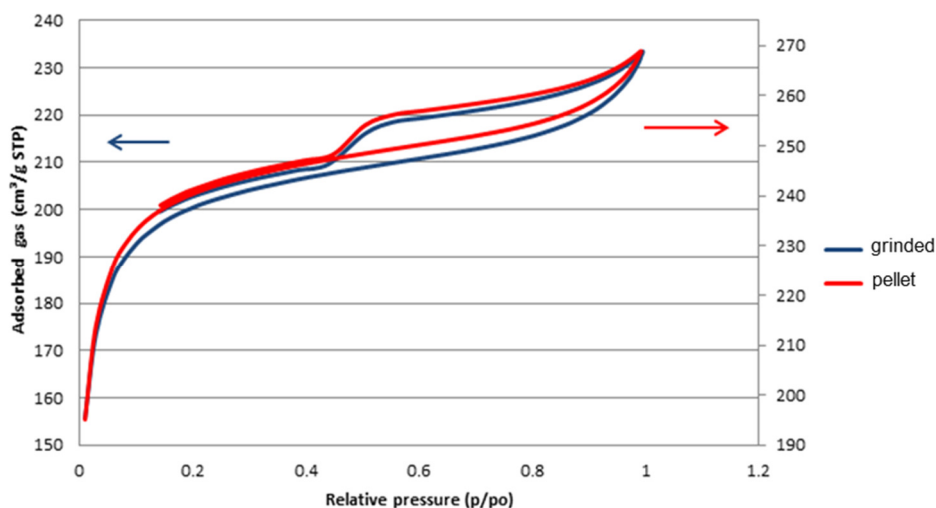


Figura 7.3: confronto delle isoterme di adsorbimento di N_2 .

7.3.1 Lo studio dell'idrogenazione in continuo di miscele di zuccheri sintetici

La prima prova sperimentale in continuo è stata svolta allo scopo di valutare come il sistema rispondeva ad un incremento di concentrazione, con quattro diversi segmenti a concentrazioni di xilosio sintetico pari a 50, 100, 125 e 250 g/L. La portata di liquido (30 mL/h) e il volume di catalizzatore (20 mL) sono stati scelti al fine di impiegare un LHSV pari a $1,5 \text{ h}^{-1}$, corrispondente, per essere cautelativi, a un tempo di contatto leggermente superiore a quello individuato con le prove svolte nel reattore batch. Per quanto riguarda la portata di gas, invece, la letteratura non suggerisce valori specifici, di conseguenza è stata scelta in modo tale da mantenere il rapporto molare $\text{H}_2/\text{xilosio}$ costante e pari a 10, largamente in eccesso rispetto allo stechiometrico. Infine è stata scelta una temperatura di reazione pari a 110°C .

La prova, condotta complessivamente per 100 h, ha portato ad ottenere in tutti i segmenti la conversione totale dello xilosio.

Nonostante questi test abbiano dimostrato che in queste condizioni operative sia possibile idrogenare completamente soluzioni concentrate, verificato fino a 250 g/L di xilosio, le prove successive sono state svolte alla concentrazione di zuccheri totali di circa 100 g/L, concentrazione cui i liquidi arrivano alla sezione di catalisi del processo a scala pilota. Di conseguenza è stata eseguita una prova sperimentale monitorando anche le selettività, al fine

di indagare se ci fosse margine per ottimizzare le condizioni operative, quali temperatura, LHSV e rapporto molare H_2 /zuccheri.

Come mostra il grafico 7.8, la prova è stata condotta inizialmente a 110°C e LHSV di 1,5 h^{-1} per poi variare prima il LHSV e poi la temperatura; per tutta la durata del test, sebbene le diverse condizioni, si è registrata sempre conversione totale dello xilosio. Analizzando invece l'andamento delle selettività verso i due prodotti principali, ovvero xilitolo e arabitolo, si delinea una chiara influenza delle condizioni di reazione. Infatti a 110°C e 1,5 h^{-1} , si osservano selettività del 83%wt e 17%wt per xilitolo e arabitolo rispettivamente. Diminuendo il tempo di contatto, ovvero aumentando il LHSV da 1,5 a 2,5 h^{-1} , si ha un incremento dello xilitolo rispetto all'arabitolo. Questo andamento è coerente con il fatto che, come già spiegato in precedenza, l'arabitolo non è un prodotto primario ma secondario, derivante dall'idrogenazione dello xilulosio, il quale si forma a sua volta per isomeria dello xilosio. Successivamente, diminuendo la temperatura fino a 85°C e ristabilendo il LHSV originario, si osserva un ulteriore incremento dello xilitolo, la cui selettività supera il 95%. Si può quindi affermare che la formazione di arabitolo a discapito dello xilitolo sia favorita a maggiori temperature e a tempi di contatto più lunghi.

Questo risultato è molto importante per confermare che il sistema risponde in maniera coerente con le sollecitazioni che vengono applicate. A parte ciò, come già accennato, non si insisterà ulteriormente sull'analisi della selettività, essendo entrambi i composti, xilitolo e arabitolo, prodotti utili alla successiva conversione a glicoli tramite la reazione d'idrogenolisi.

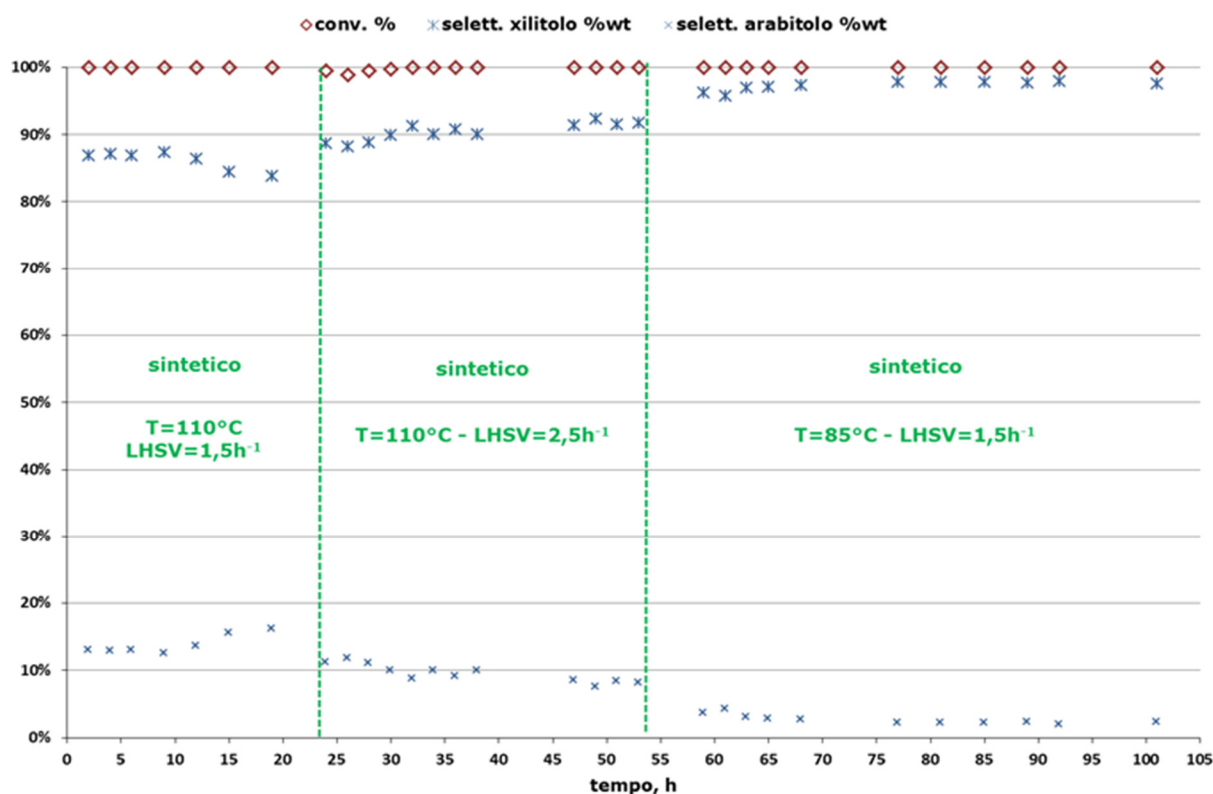


Grafico 7.4: studio dell'effetto di temperatura e LHSV sulla conversione e selettività

dell'idrogenazione di una soluzione sintetica a 100 g/L di xilosio sintetico.

7.3.2 L'idrogenazione in continuo di soluzioni zuccherine purificate prodotte da biomassa

Successivamente ad un approfondito studio di reattività con test svolti in batch e con il sistema continuo, impiegando soluzioni di xilosio sintetico e individuate le condizioni operative più adeguate (precedente grafico 7.4), si è proceduto a testare liquidi reali provenienti dal trattamento della biomassa lignocellulosica.

A titolo di esempio, si riporta con il grafico 7.5 una prova rappresentativa di numerosi test svolti, il quale mostra l'andamento della conversione totale degli zuccheri in funzione del tempo. Nello specifico di questo test, dopo le prime 25 ore di xilosio sintetico, si è passati ad alimentare una soluzione di zuccheri purificati da biomassa lignocellulosica.

E' stato scelto di riportare il dato di conversione totale degli zuccheri, invece che dei singoli componenti, per evidenziarne meglio l'andamento globale.

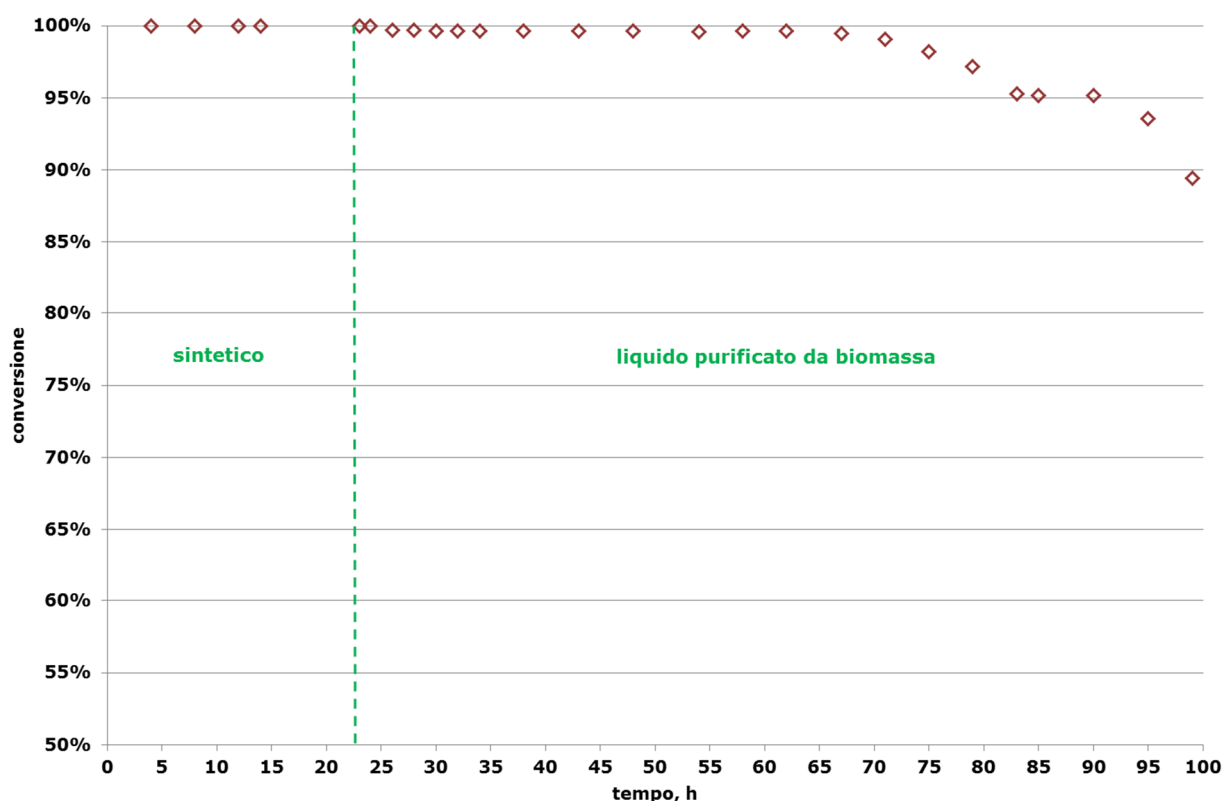


Grafico 7.5: idrogenazione a 85°C, 80 bar, LHSV 1.5 h⁻¹ di una soluzione sintetica di xilosio e di una miscela di zuccheri purificati da biomassa.

Come si può osservare, dopo le prime 50 ore circa di alimentazione di liquido reale, la conversione totale degli zuccheri scende fino al 90%, proseguendo la discesa in maniera più o meno costante nelle successive 30 ore.

Sulla base di questo risultato e su quelli analoghi di altri test simili, è stato deciso di effettuare test di caratterizzazione del catalizzatore esausto, in maniera da cercare di ottenere ulteriori informazioni sul fenomeno di disattivazione.

7.3.3 La caratterizzazione chimico fisica del catalizzatore disattivato

Per prima cosa, è stata svolta un'analisi TGA-DSC: incrementando progressivamente la temperatura è emerso che nei primi 100°C avviene una prima perdita del 30% del peso dal campione, associabile ad un picco endotermico; questo è tipicamente dovuto al desorbimento dell'acqua o composti organici con basso punto di ebollizione. Successivamente, un'ulteriore 17% circa di diminuzione avviene nell'intervallo di temperatura tra 100 e 400°C, associato a un picco esotermico causato dalla probabile combustione di specie organiche presenti sulla superficie del catalizzatore. Infine, al di sopra dei 400°C c'è una continua perdita di peso con ridotti effetti termici, imputabile alla combustione del supporto del catalizzatore.

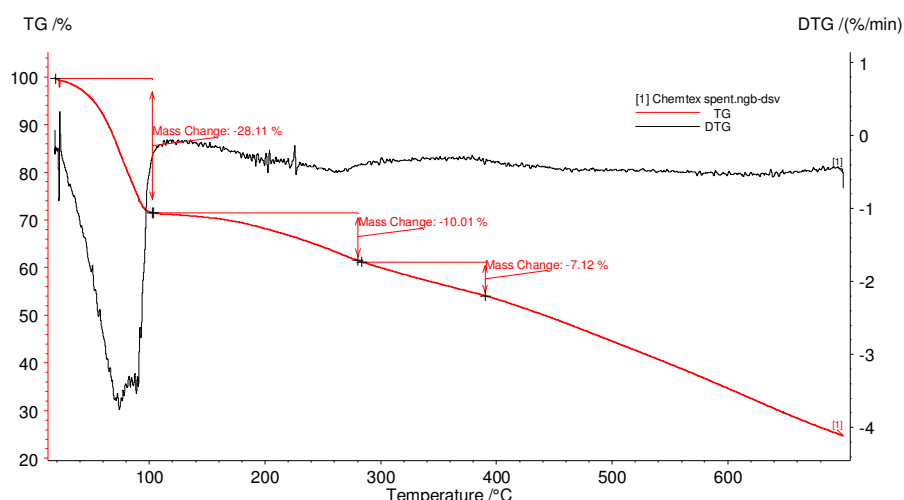


Grafico 7.6: analisi TGA-DSC del catalizzatore esausto.

Allo scopo di raccogliere maggiori indicazioni sui composti presenti nel catalizzatore è stata svolta una caratterizzazione XPS e nella tabella 7.7 è riportata la composizione della superficie del catalizzatore esausto.

Tabella 7.7: analisi XPS, composizione della superficie del catalizzatore esausto.

Elemento	% norm. PA
Ru	0,47
F	0,08
Ca	0,21
S	0,39
Si	0,53
Na	0,61
N	4,29
O	20,14
C	73,27

La presenza di molti di questi elementi sulla superficie del catalizzatore non deve stupire perché dovuta alla natura organica del supporto di carbonio; l'analisi sottolinea come in superficie si abbia principalmente carbonio, ossigeno e azoto.

Il segnale 1s del carbonio per il campione di catalizzatore esausto (linea rossa) è presentato nel grafico 7.8, dove sono identificabili principalmente tre picchi che si riferiscono al supporto carbonioso e a specie organiche contenenti ossigeno (ad esempio, alcool e carbossilati). A confronto vi è l'analisi svolta sul catalizzatore non utilizzato (linea verde).

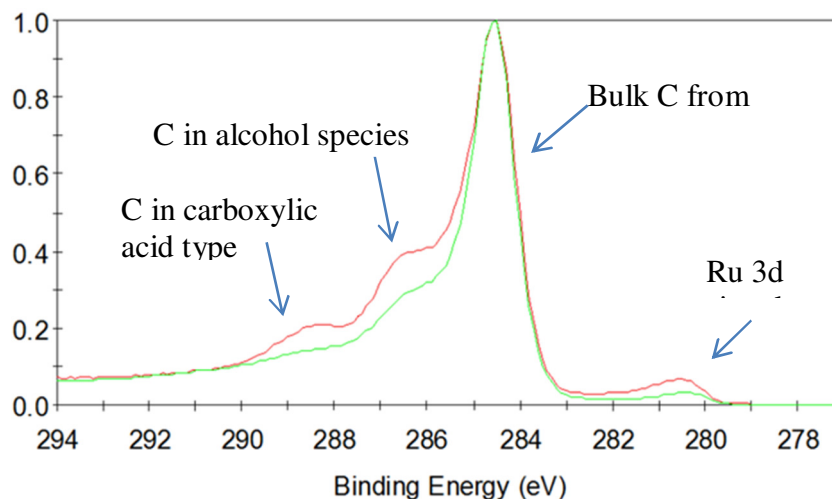


Grafico 7.8: picchi dei gruppi alcoolici e carbossilici.

Queste osservazioni sono supportate anche dallo spettro dell'ossigeno, il quale mostra che questo è principalmente presente in specie alcooliche e carbossiliche. Invece, il segnale dell'azoto suggerisce la presenza di gruppi amminici adsorbiti, probabilmente provenienti dal *feedstock*. Diverse pubblicazioni sottolineano come lo zolfo sia spesso la causa della disattivazione dei catalizzatori, ma in questo caso il segnale è troppo debole per essere questo considerato il responsabile. Infine, dal segnale del rutenio si può affermare che durante la reazione non si ha perdita di attività a causa della sua ossidazione. Inoltre dall'analisi del chemisorbimento di CO non si evidenziano né sinterizzazione delle particelle né lisciviazione del metallo presente nel catalizzatore esausto.

Al fine di valutare quanto in profondità nei pori del catalizzatore fossero presenti composti estranei, è stata svolta l'analisi XPS anche su catalizzatore esausto dopo essere stato ulteriormente macinato. Questa ha evidenziato presenza di specie organiche solo in superficie, facendo supporre che la perdita di attività del catalizzatore avvenga per occlusione dei pori.

Per individuare i responsabili il catalizzatore esausto è stato lavato con una soluzione diluita di metanolo (al 50% in volume) con dieci cicli da 10 minuti ciascuno, rimuovendo di volta in volta il surnatante e aggiungendo nuovo solvente (circa 250 mL in totale). Successivamente il liquido raccolto dall'estrazione con il solvente è stato lasciato ad evaporare in un contenitore aperto a temperatura ambiente per dieci giorni, mentre il catalizzatore è stato essiccato alla temperatura di 105°C per 16 ore.

Al fine di verificare l'efficienza della procedura di estrazione, sono state confrontate le analisi TGA del catalizzatore non utilizzato, con quello esausto dopo la procedura di lavaggio. I

risultati evidenziano che la procedura di estrazione è adeguata, infatti mostrano in entrambi i casi stabilità fino a circa 400°C e simili trend di perdita di peso costante al di sopra di questa. Il residuo dell'evaporazione del solvente utilizzato per l'estrazione, è stato riportato in soluzione con acqua deuterata ed analizzato con H-NMR.

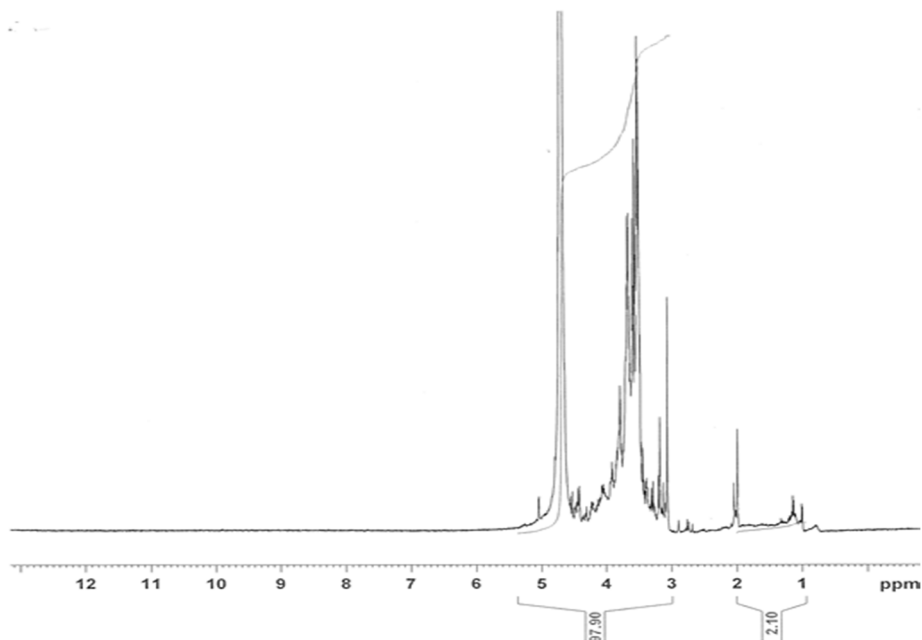


Grafico 7.9: analisi NMR dell'estratto dal catalizzatore esausto.

Il risultato evidenzia picchi principali nella regione dei 3 - 5 ppm, indicativo di gruppi alchilici C-H direttamente adiacenti a eteroatomi, come ossigeno o azoto. Picchi così ampi spesso si osservano in presenza di lunghe catene, come i polimeri.

Sulla base di tutte queste indicazioni, è ragionevole concludere che i depositi sul catalizzatore che vanno a bloccare i pori sono probabilmente agglomerati di polisaccaridi, dovuti all'accumulo di zuccheri non completamente convertiti o a specie presenti già nel liquido alimentato.

7.3.4 Indagine sperimentale del fenomeno di disattivazione

In maniera da confermare il fenomeno di perdita di conversione ipotizzato, ovvero causato dall'occlusione dei pori da parte di materia organica depositata sul supporto e/o sulla fase attiva, sono stati valutati due ulteriori campioni di catalizzatori di tipo Ru/C forniti da Johnson Matthey e le loro prestazioni sono state confrontate con quelle del JM 642. Nella tabella 7.10 sono comparate le caratteristiche dei diversi catalizzatori.

Tabella 7.10: confronto tra alcune caratteristiche fisiche dei catalizzatori utilizzati.

Catalizzatore	Tipologia	Ru, %	d pori, nm	Area Ru, m ² /gcat
JM 642	Ru/C	2,01	2,67	8,9
JM 201	Ru/C	3,47	1,34	11,6
JM 202	Ru/C	3,36	2,67	11,9

Entrambi i nuovi catalizzatori presentano una maggiore area metallica disponibile e particelle di rutenio di dimensione media maggiore; inoltre il JM 201 è anche caratterizzato da un diametro medio dei pori inferiore.

A causa della maggiore quantità di rutenio presente nei nuovi catalizzatori, pari a circa 3,4% rispetto al 2% del JM 642, allo scopo di mantenere fissa la quantità di metallo attivo è stato utilizzato un minor volume di catalizzatore, sebbene questo comporti un diverso LHSV. Nel caso del campione JM 202, la prova è stata poi ripetuta anche correggendo il LHSV diluendo il letto utilizzando un certo volume di carbone attivo, inerte nei confronti della reazione, allo scopo di avere un risultato più direttamente comparabile con la prova di riferimento del JM 642.

Le condizioni operative delle prove sono riportate per chiarezza nella tabella 7.11, mentre il liquido e le altre condizioni operative utilizzati sono i medesimi del test precedente (grafico 9.8).

Tabella 7.11: confronto tra le composizioni dei letti catalitici impiegati nelle diverse prove e relativi LHSV.

Cat.	Q_L , mL/h	$V_{cat.}$, g	m_{Ru} , g	V_{AC} , mL	LHSV, h^{-1}
JM 642	30	20	0,40	-	1,5
JM 201	30	12	0,42	-	2,5
JM 202	30	12	0,40	-	2,5
JM 202	30	12	0,40	8	1,5

I risultati in termini di conversione totale degli zuccheri in funzione del tempo in flusso, comparati per le quattro prove svolte, sono mostrati nel grafico 7.12.

Per quello che riguarda il campione JM 201, si è riscontrata una perdita di conversione estremamente rapida, dopo solo una decina di ore di alimentazione di soluzione reale, e anche particolarmente evidente dal punto di vista numerico, con valori di conversione inferiori all'80% osservati dopo 20 ore dall'inizio della disattivazione. Questo risultato negativo, che spicca nei confronti delle altre prove, è probabilmente dovuto all'inferiore dimensione dei pori di questo catalizzatore: il fatto che, a pori più piccoli, si accompagni una disattivazione più rapida, conferma indirettamente il meccanismo ipotizzato, ovvero che la deposizione di materia organica occluda i pori e isoli a mano a mano la fase attiva interna.

Il secondo nuovo catalizzatore, JM 202, nella prima modalità di test, ovvero a LHSV di $2,5 h^{-1}$, mostra anch'esso una disattivazione estremamente rapida, seppure inferiore a quella del JM 201. Nella seconda modalità di test, ovvero con diluizione del letto con carbone attivo per ottenere un LHSV pari a $1,5 h^{-1}$, la durata di vita aumenta sensibilmente e si porta su livelli non troppo dissimili da quelli del riferimento JM 642. Il fatto che la prova a LHSV inferiore abbia avuto una durata superiore indica che, diluendo il letto catalitico in un maggiore volume, si è riusciti a limitare l'impatto della materia organica alimentata, probabile responsabile dell'occlusione dei pori del catalizzatore.

Grazie a questi test è stato possibile raggiungere un'importante conclusione: l'aumento della dimensione delle particelle metalliche non sortisce nessun effetto benefico sulla durata di vita del catalizzatore. Questo può essere motivato considerando che, vista l'alta area superficiale e porosità del catalizzatore, la quasi totalità della fase attiva è presente nel volume interno dei pori. Quindi, l'avere particelle di metallo attivo più o meno grosse non ha effettivamente influenzato in modo significativo il risultato di conversione, dando piena conferma alla precedente ipotesi, per la quale si supponeva perdita di conversione degli zuccheri a causa di occlusione dei pori del catalizzatore.

Infine, ad ulteriore supporto di questa tesi, si consideri che nel caso invece che la disattivazione fosse dovuta ad un qualche tipo di azione, chimico o fisica che sia, direttamente sulle particelle metalliche, la variazione delle loro dimensioni avrebbe dovuto mostrare un maggiore effetto sui risultati.

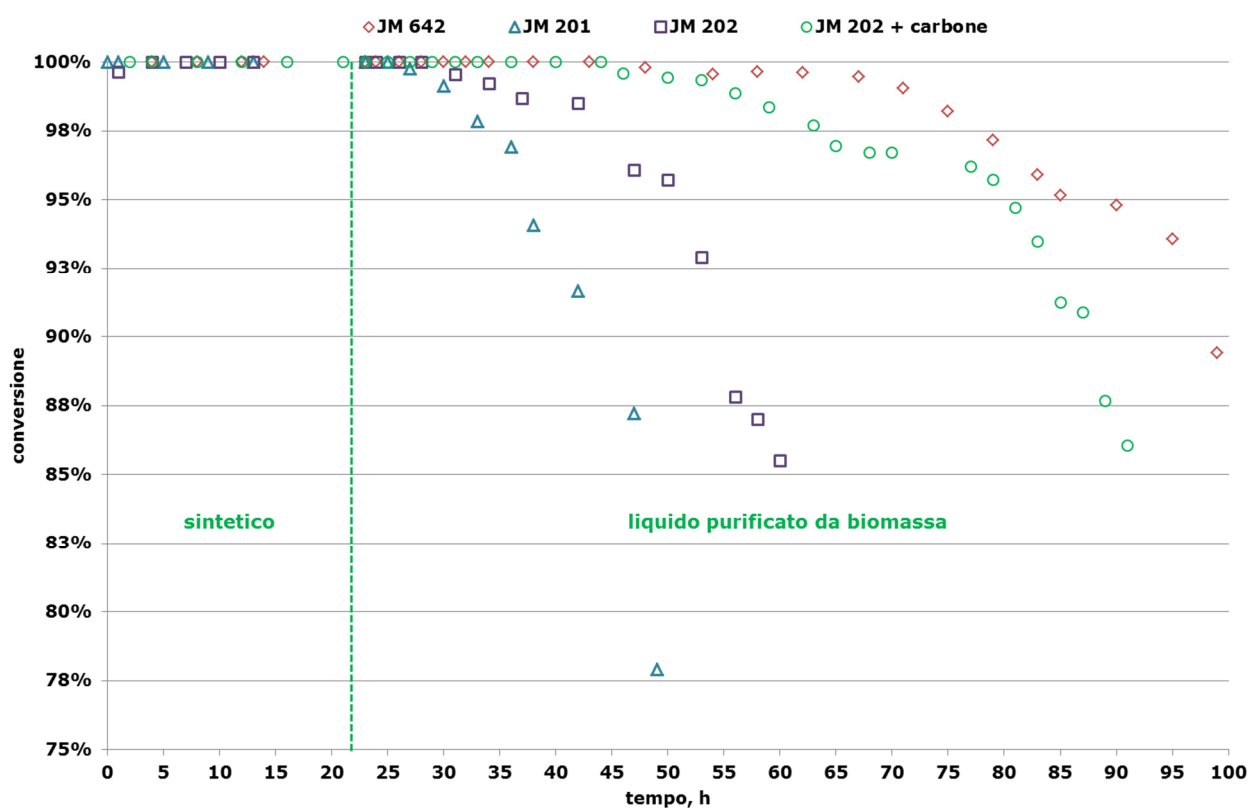


Grafico 7.12: confronto tra i diversi catalizzatori.

Come ulteriore verifica del meccanismo di perdita di conversione ed escludere definitivamente che sia coinvolta un'azione chimica, è stato svolto un test in continuo con il JM 642 aumentando il LHSV a $2,5 \text{ h}^{-1}$. Infatti, se da un lato un aumento della velocità spaziale portare ad una diminuzione del contatto e quindi, se si fosse in presenza di un avvelenamento chimico il fenomeno di disattivazione dovrebbe essere mitigato, dall'altra parte l'aumento del carico sul catalizzatore dovrebbe peggiorarne le prestazioni nel caso in cui si tratti di una disattivazione dovuta a fenomeni "fisici" di occlusione dei pori.

Dal risultato illustrato nel grafico 7.13, si può osservare come la perdita di conversione incorra dopo un tempo più breve, accentuato sicuramente dal maggior carico sul catalizzatore. Quindi, questo conferma ulteriormente che il fenomeno di perdita di conversione sia dovuto ad un processo di ostruzione fisica dei pori causato dalla deposizione di molecole organiche di dimensioni relativamente elevate, le quali possono essere di origine non zuccherina, o comunque presentarsi già nel *feed* iniziale, o possono formarsi gradualmente per accumulo di tracce di carboidrati non convertiti. Inoltre, in questo modo è stato possibile escludere l'avvelenamento per azione chimica perché la diminuzione del tempo di contatto non ha mostrato miglioramenti nelle performance.

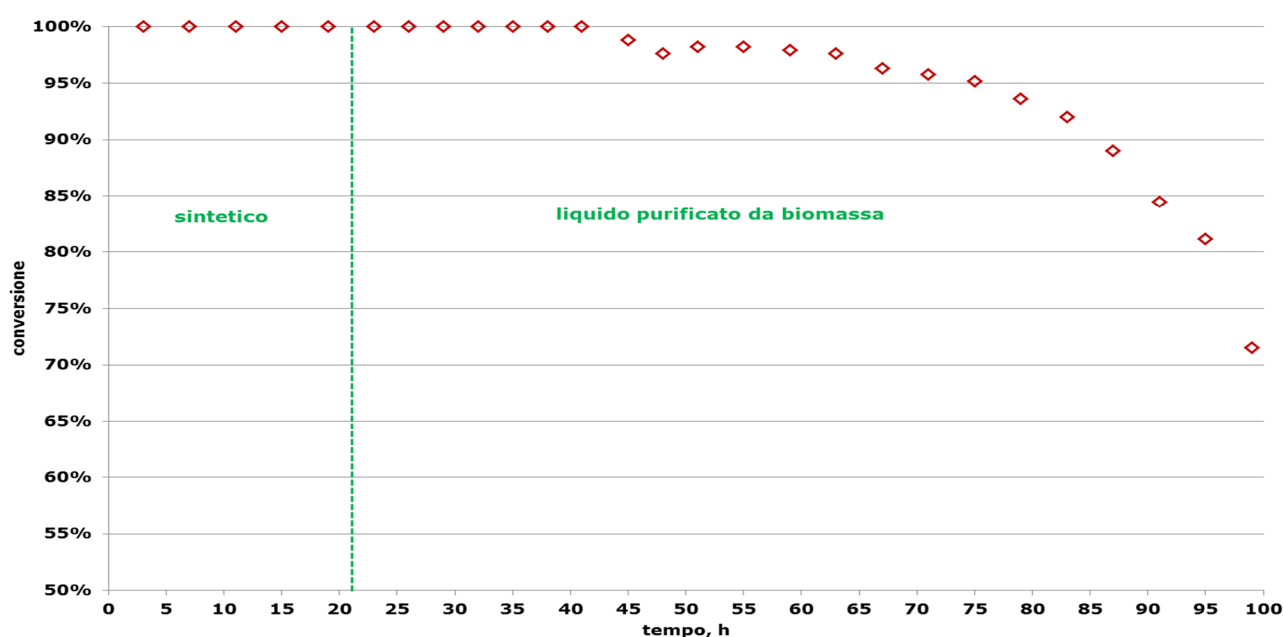


Grafico 7.13: prova a 85°C, LHSV 2,5 h⁻¹.

7.4 Strategie per il superamento della disattivazione del catalizzatore

Accertato che la causa della drastica perdita di conversione sia dovuta all'occlusione dei pori da parte di materia organica, la quale impedisce il contatto delle molecole zuccherine con la fase attiva presente principalmente nella parte interna del catalizzatore, sono state intraprese diverse strategie che prevedono la valutazione di supporti catalitici non porosi e l'attuazione di una metodologia di lavaggio per rigenerare il catalizzatore eliminando le occlusioni.

7.4.1 Indagine sperimentale di diversi supporti catalitici

Al fine di valutare la possibilità di evitare che i pori del catalizzatore Ru/C, altamente poroso, vengano bloccati da sostanze presenti in ambiente di reazione, presso i laboratori del centro ricerche di Clariant a Heufeld (Germania) è stato da me condotto uno studio sull'utilizzo di alcuni ossidi metallici come nuovi supporti per il rutenio. Sono stati scelti diversi supporti di biossido di zirconio (ZrO₂), biossido di titanio (TiO₂) e triossido di dialluminio (Al₂O₃), i quali sono comunemente utilizzati in catalisi grazie alla loro elevata stabilità in ambienti di reazione

severi e che presentassero bassa porosità e dimensione media dei pori maggiore. I catalizzatori sperimentali impiegati sono stati da me sintetizzati per impregnazione seguendo le procedure illustrate nel paragrafo 5.5 del quinto capitolo.

Come si nota dalla caratterizzazione dei catalizzatori, riportata in tabella 7.14, i supporti sono notevolmente differenti tra di loro: il carbone attivo presenta un'elevata area superficiale, dell'ordine di 1000 m²/g e una morfologia di tipo microporosa, mentre gli ossidi hanno area superficiale di circa 20-80 m²/g e sono costituiti essenzialmente da mesopori, invece l'allumina, anch'essa mesoporosa, presenta area superficiale di circa 200 m²/g.

Inoltre sono stati individuati supporti che differissero anche per volume medio dei pori ed è stata valutata l'eventuale influenza della dispersione del metallo sull'attività del catalizzatore. Questo studio sull'effetto della dispersione della fase attiva è stato eseguito utilizzando il ZrO₂ come supporto e una soluzione RuCl₃ come sale precursore di rutenio: la fase di impregnazione è seguita da una fase di lavaggio con NH₃ a fine preparazione, oppure con NaOH, KOH o CsOH prima della calcinazione. Inoltre i quattro catalizzatori sono stati ampiamente sciacquati con acqua perché, come noto dalla letteratura, la rimozione del cloro del precursore non avviene in maniera efficiente utilizzando solo un trattamento termico convenzionale e, allo stesso tempo, la presenza residua di questo può portare all'agglomeramento delle particelle metalliche, con risultati di dispersione alquanto scarsi.

A tal proposito, confrontando la caratterizzazione del catalizzatore C1 (preparato impregnando il ZrO₂ con il sale di rutenio nitrosil nitrato) con i quattro catalizzatori C3 (preparati con RuCl₃ e poi lavato ciascuno con NH₃ o una delle tre basi), si osserva che il lavaggio con NH₃ a fine preparazione non influenza la dispersione del metallo, ormai calcinato, mentre si dimostra efficace la seconda metodologia, in cui il lavaggio è stato svolto subito dopo l'essiccazione. Inoltre, sembra che selezionando una base scendendo lungo il primo gruppo della tavola periodica (quindi al crescere degli orbitali del metallo alcalino, Na → K → Cs), si abbia un aumento della dispersione della fase attiva.

Tabella 7.14: confronto dei valori dei principali parametri chimico-fisici per i catalizzatori presi in esame.

TAG	Supporto	Precursore	Lavaggio	S. A. m ² /g	Pore V. cm ³ /g	Pore size Å	Ru disp %	Ru %wt	Cl %	XRD
JM 642 Ru/C				1018,3	0,467	18,2	*	2,01	-	amorfo
A1	TiO ₂ #19	Ru(NO)(NO ₃) ₃	-	84,9	0,304	140,3	21,5	1,81	-	tetrag.
B1	TiO ₂ #20	Ru(NO)(NO ₃) ₃	-	31,7	0,121	149,9	11,9	1,77	-	tetrag.
C1	ZrO ₂ #62	Ru(NO)(NO ₃) ₃	-	20,6	0,086	164,6	37,8	1,62	-	monocl.
C2	ZrO ₂ #62	Ru(Oac) ₃	-	20,7	0,077	145,2	36,1	1,69	-	monocl.
D1	ZrO ₂ #63	Ru(NO)(NO ₃) ₃	-	46,0	0,152	129,4	85,0	1,61	-	monocl.
E1	ZrO ₂ #64	Ru(NO)(NO ₃) ₃	-	81,6	0,263	126,3	18,5	1,64	-	monocl.
F1	Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃) ₃	-	192,7	0,649	131,6	*	1,59	-	amorfo
C3-NH ₃	ZrO ₂ #62	RuCl ₃	NH ₃	20,7	0,088	166,7	38,9	1,82	<0,003	monocl.
C3-NaOH	ZrO ₂ #62	RuCl ₃	NaOH	20,7	0,097	185,7	42,2	1,73	<0,003	monocl.
C3-KOH	ZrO ₂ #62	RuCl ₃	KOH	21,5	0,069	126,4	67,8	1,58	<0,003	monocl.
C3-CsOH	ZrO ₂ #62	RuCl ₃	CsOH	21,4	0,084	155,2	75,6	1,47	<0,003	monocl.

* la dispersione del metallo è stata valutata per adsorbimento di CO, ma nel caso del carbone e dell'allumina non è stato possibile averne una stima a causa del suo adsorbimento sul supporto.

Il grafico 7.15 mostra le conversioni ottenute nell'idrogenazione di soluzioni sintetiche di xilosio (50 g/L) impiegando i diversi catalizzatori sintetizzati. Le condizioni operative sono le medesime dei precedenti test in batch, ovvero una temperatura di 85°C, una pressione di 20 bar d'idrogeno, una velocità di agitazione di 600 rpm e una quantità di rutenio fissata a 0,05 g per 300 mL di soluzione. A causa dell'utilizzo di catalizzatori in pellet è stato scelto un tempo di reazione pari a 300 minuti con campionamenti intermedi. A confronto si riportano i risultati ottenuti nelle medesime condizioni con il catalizzatore commerciale JM 642 (2% Ru/C).

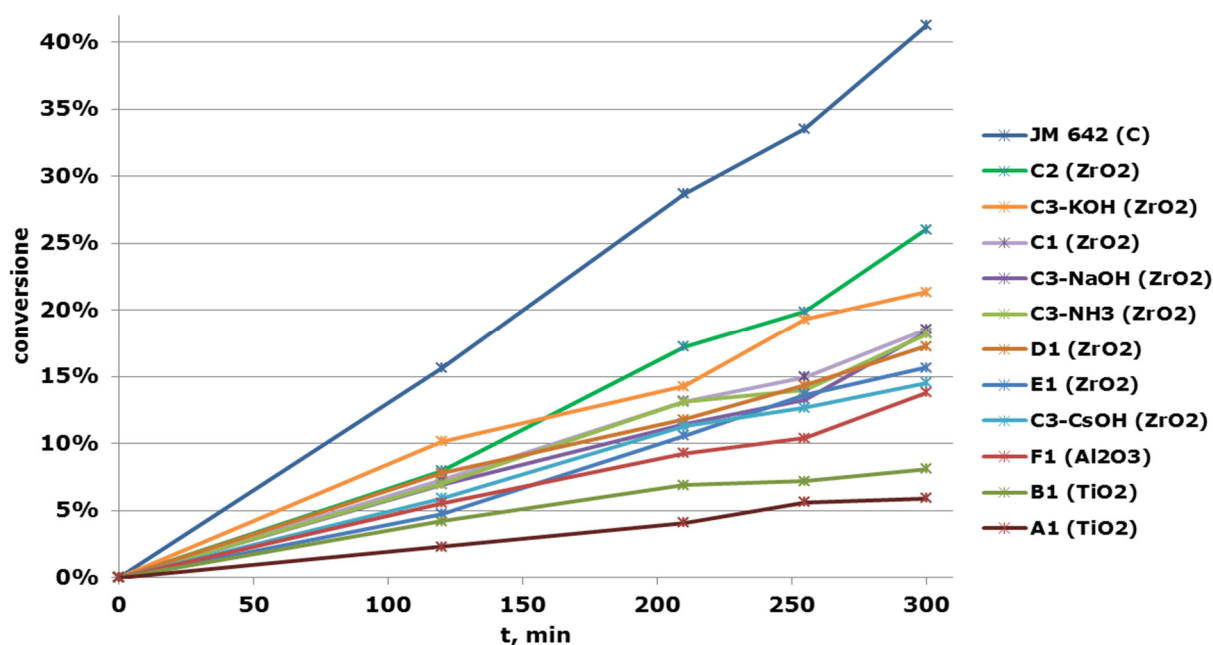


Grafico 7.15: Confronto delle conversioni di xilosio in funzione del tempo di reazione con diversi catalizzatori nell'idrogenazione di una soluzione sintetica a 50 g/L, 85°C e 20 bar di H₂.

Tra i catalizzatori sperimentali, i più performanti risultano il C2, supportato su ZrO₂, il cui sale precursore è costituito da acetato di rutenio, ed il C3-KOH, supportato sempre su zirconio e lavato con idrossido di potassio prima della calcinazione.

Le conversioni ottenute con i tre catalizzatori lavati con soluzioni alcaline prima della calcinazione, valutate sulla base della dispersione del metallo, indicano che a un aumento della dispersione della fase attiva non necessariamente corrispondano migliori prestazioni del catalizzatore. Infatti, sebbene il C3-CsOH sia quello che presenta la dispersione massima di rutenio, fornisce una conversione inferiore rispetto al C3-KOH, il quale presenta una dispersione del metallo intermedia. A parità di area superficiale dei vari catalizzatori, la differente dispersione può essere facilmente correlata ad una diversa dimensione media delle particelle di rutenio. L'andamento sperimentale osservato mostra che la conversione ha un massimo ad una certa dispersione, quindi ad un certo diametro della particella di metallo, per poi scendere sia all'aumentare che al diminuire di questo parametro. Questo tipo di andamento sembra essere molto simile a quanto viene osservato con i catalizzatori a base di oro, il cui picco di attività catalitica è solitamente ristretto ad un limitato intervallo di diametro medio

della particella [292]. In ogni caso, uno studio più approfondito sarebbe necessario per confermare questa eventualità sui catalizzatori a base di rutenio e per comprendere meglio l'effetto del controcatone della base scelta per il lavaggio sulla dispersione.

È inoltre interessante notare come i catalizzatori supportati su TiO_2 (A1 e B1) abbiano fornito conversioni decisamente inferiori al corrispettivo catalizzatore con ZrO_2 (C1). Oltre al dato di attività, si osserva pure che, nonostante le aree superficiali dei due catalizzatori A1 e B1 siano superiori a quella di C1, le dispersioni sono inferiori: questo può significare che le particelle di rutenio sul supporto di ossido di titanio sono più grosse di quelle sull'ossido di zirconio. Questo tipo di comportamento potrebbe essere spiegato considerando che l'interazione elettronica tra la particella metallica di rutenio e il supporto dell'ossido di titanio sia inferiore rispetto a quella con l'ossido di zirconio e, di conseguenza, in fase di calcinazione in alta temperatura sia favorita una maggiore migrazione del rutenio, con conseguente formazione di particelle più grosse.

Sulla base dei risultati, l'allumina (F1) non risulta adatta a questo tipo di reazione come era stato anticipato nel corso del terzo capitolo, dove si riportava l'ipotesi di disattivazione del catalizzatore a causa di modifiche strutturali del supporto [162].

Confrontando i dati ottenuti impiegando i catalizzatori con supporti non porosi e i risultati osservati con il catalizzatore JM642 è chiara la notevole differenza di reattività, probabilmente dovuta all'elevata area superficiale di quest'ultimo. Di conseguenza, nonostante con il catalizzatore carbonioso si incorra in perdita di conversione per occlusione dei pori, dal punto di vista della reattività questo risulta decisamente vincente, quindi la soluzione al problema deve essere differente.

7.4.2 La procedura di lavaggio del catalizzatore

Un'alternativa, come si diceva in precedenza, potrebbe essere quella di valutare una procedura di lavaggio del catalizzatore in situ da effettuare nel momento in cui si riscontri perdita di conversione degli zuccheri alimentati. Questa sarebbe attuata con lo scopo di lavare efficacemente la superficie del catalizzatore da eventuali depositi organici che bloccano i pori del supporto carbonioso e quindi cercare di ristabilire la conversione totale.

Oltre ad intervenire con il lavaggio nel momento in cui si è individuata perdita di prestazione da parte del catalizzatore, è stato deciso di incrementare la temperatura di reazione a 110°C , sulla base di alcune prove esplorative svolte in batch con liquido proveniente da purificazione di biomassa lignocellulosica, che hanno mostrato risultati promettenti.

Il grafico 7.16 riporta l'andamento della conversione degli zuccheri alimentati in funzione del tempo. È stata alimentata la soluzione sintetica di xilosio per circa 24 ore per poi passare al liquido di zuccheri purificati da biomassa lignocellulosica. Dopo una iniziale perdita di conversione intorno alle 100 ore dovuta a problemi tecnici nel sistema, la resa della reazione è stata totale complessivamente per circa 250 ore. Questo notevole traguardo è stato raggiunto

grazie all'incremento della temperatura a 110°C rispetto ai 85°C che erano stati utilizzati in precedenza. La temperatura di 85°C era stata ottimizzata impiegando la soluzione di xilosio sintetico, ma visto che il liquido proveniente da biomassa contiene anche una miscela di altri zuccheri minori, in percentuale inferiore al 10%, è stato ipotizzato che questi siano la causa della necessità di una temperatura maggiore.

Ad ogni modo, riscontrata la perdita di conversione è stata svolta la procedura di lavaggio come descritto di seguito, mantenendo sempre il sistema in pressione e in alimentazione gassosa d'idrogeno alla portata di lavoro:

- alimentazione di acqua a 110°C per 5 ore, in maniera da eliminare ogni traccia di zucchero residuo nel sistema;
- alimentazione di una soluzione al 10%wt di NaCl a 110°C per 15 ore;
- alimentazione di acqua a 110°C per 3 ore, allo scopo di eliminare le tracce di sale;
- alimentazione di acqua a 200°C per 24 ore.

È stato scelto di utilizzare una soluzione di NaCl per aumentare la forza ionica del sistema, indebolendo i legami della materia adsorbita sul catalizzatore, mentre il lavaggio a 200°C con acqua è necessario per pulirne definitivamente la superficie.

Ristabilite le condizioni iniziali, si è alimentata nuovamente la medesima soluzione di zuccheri purificati, ottenendo conversione totale per ulteriori 80 ore.

Incorsa nuovamente la diminuzione della conversione è stata ripetuta la precedente procedura di lavaggio del catalizzatore. Questa seconda volta, ripresa l'alimentazione di liquido reale, la conversione è stata totale solo per circa 15 ore per poi crollare rapidamente.

Il fatto che la seconda procedura di lavaggio non sia stata efficace come la prima, in termini di ore di conversione totale ristabilite, potrebbe essere dovuto alla non tempestività nell'effettuare questo secondo lavaggio, essendo le conversioni scese notevolmente. Un'altra ipotesi è che in realtà anche la prima procedura non avesse garantito completamente la pulizia del catalizzatore e che quindi le condizioni di lavaggio debbano essere ulteriormente ottimizzate.

Avendo ipotizzato che la presenza di zuccheri differenti dallo xilosio, sebbene in minima percentuale, siano la causa per cui sia necessaria una maggiore temperatura, nel riportare i risultati è stato scelto di distinguere la conversione degli zuccheri a cinque atomi di carbonio (come lo xilosio) da quelli a sei (principalmente il glucosio).

Come si può osservare nel grafico 7.16, questo ha permesso di individuare che sebbene la diminuzione di conversione avvenga nello stesso momento per entrambe le famiglie di zuccheri, per i C6 sia nettamente più rapida rispetto a quella dei C5.

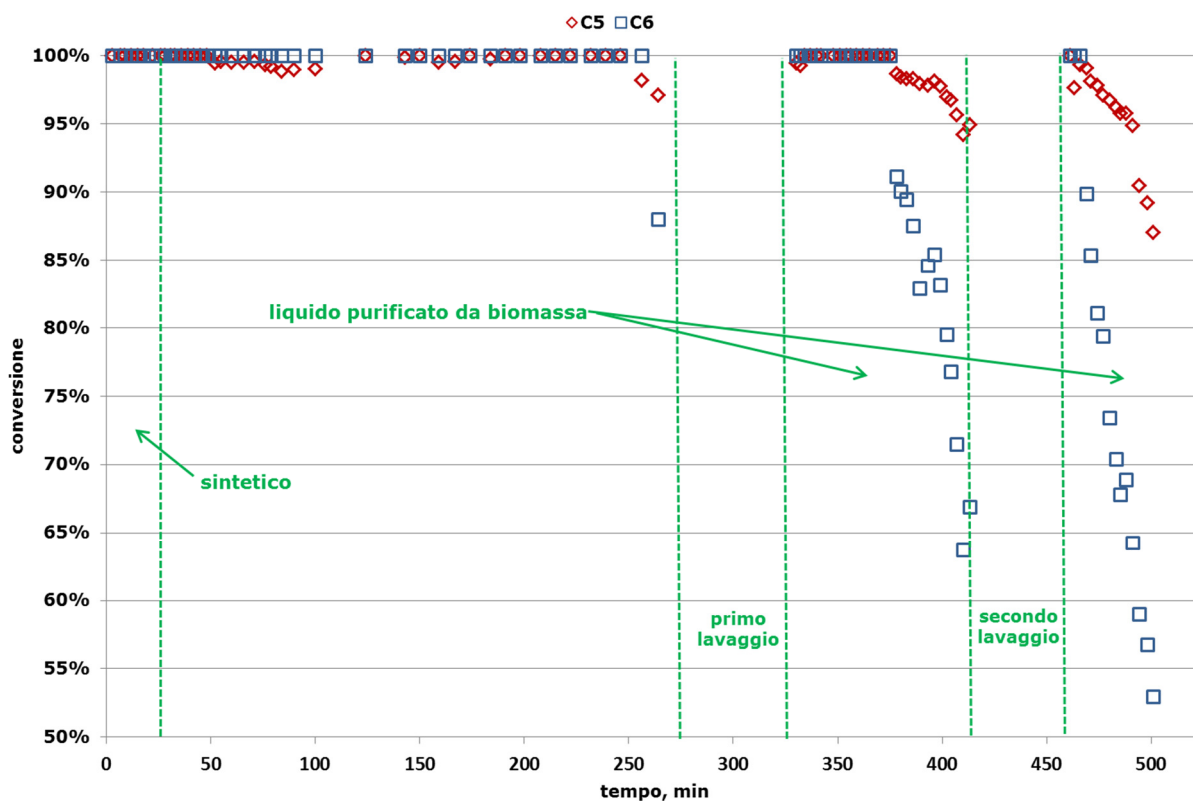


Grafico 7.16: prova di lavaggi consecutivi del catalizzatore in situ.

7.4.3 L'indagine dell'influenza della composizione zuccherina sulla reattività

L'ultimo test proposto ha evidenziato che la composizione della soluzione zuccherina impiegata è un parametro di fondamentale importanza nello studio di ottimizzazione delle condizioni operative della reazione d'idrogenazione. Come precedentemente anticipato, sebbene i liquidi impiegati possano provenire dal trattamento di diverse biomasse, sono composti principalmente da xilosio, glucosio, arabinosio, mannosio e galattosio, in quantità relative variabili.

In maniera da andare a sottolineare eventuali effetti sulla reattività, complessiva e relativa, dovuti all'utilizzo di liquidi contenenti miscele di diversi zuccheri, soprattutto nel caso di passaggio da molecole a 5 atomi di carbonio (xilosio, arabinosio) a quelle a 6 (glucosio, mannosio, galattosio), sono state effettuate svariate prove sperimentali esplorative diversificando la composizione della soluzione zuccherina.

La prima tipologia di prove, i cui risultati sono riportati nella tabella 7.17, consiste nello svolgere un test in batch con una soluzione di xilosio sintetico e poi ripetere tale prova sostituendo parte di questo con glucosio e successivamente anche con arabinosio, mantenendo sempre costante la concentrazione totale della soluzione. Le condizioni operative impiegate sono state temperatura di 85°C e pressione di 20 bar d'idrogeno, tempo di reazione di 30 minuti e quantità di catalizzatore pari a 0,025 g di Ru per 150 mL di soluzione.

Comparando i risultati dei test effettuati con solo xilosio rispetto a quelli con la miscela xilosio-glucosio, si osserva che l'introduzione del glucosio nell'ambiente di reazione causa una

diminuzione della conversione relativa di xilosio. Questo fatto non può essere implicato ad una mancanza di disponibilità d'idrogeno per la conversione dello xilosio, visto che la pressione di 20 bar ne garantisce un ampio eccesso per far reagire tutto lo zucchero presente in soluzione. In maniera differente, quando poi si sostituisce ulteriormente parte dello xilosio con l'arabinosio, non si osserva invece nessun effetto evidente.

Questo tipo di andamento sembrerebbe essere coerente con un fenomeno di competizione di assorbimento sulla superficie del catalizzatore. Infatti il glucosio, che viene convertito in maniera molto blanda, occuperebbe siti attivi normalmente disponibili per la conversione dello zucchero C5, che sia xilosio o arabinosio.

Tabella 7.17: confronto della conversione di vari zuccheri sintetici nell'idrogenazione di soluzioni di xilosio e miscele a 85°C, 30 min, e 0,025 g di Ru.

C, g/L				conv., %			conv. tot, %
xilosio	gluc	arab	tot	xilosio	gluc	arab	
47,0	-	-	47,0	76,4	-	-	76,4
38,2	8,9	-	47,1	67,1	28,3	-	59,8
33,4	8,7	5,9	48,0	66,8	28,1	75,8	60,9

Allo scopo di valutare la possibilità di impiegare liquidi con una quantità maggiore di zuccheri C6 rispetto a quella di C5, e quindi valutare la flessibilità del processo in termini di utilizzo di diverse tipologie di *feedstock*, è stata svolta una campagna di prove utilizzando soluzioni zuccherine contenenti il 70% di glucosio e il 30% di xilosio in base secca (DB, *dry basis*). Vista l'elevata quantità di glucosio impiegata in questo caso, la prima prova è stata svolta utilizzando 0,1 g di rutenio ed in condizioni operative più spinte, ovvero maggiore temperatura (130°C) e tempo di reazione più lungo (2 ore), traendo ispirazione dalla letteratura dedicata alla conversione del glucosio. A causa dell'utilizzo di queste condizioni più spinte, si è deciso di monitorare anche le selettività a C5 e C6 al fine di verificare possibili reazioni secondarie di degradazione degli alcool zuccherini.

Con queste condizioni operative, è stata ottenuta una conversione totale di entrambi gli zuccheri, che presentano però basse selettività ad alcoli, rispettivamente di 56,8%wt per i C5 e di 52%wt per i C6, probabile indice dell'avvenuta degradazione degli stessi. Di conseguenza, si è proceduto dapprima a dimezzare il tempo di reazione a 60 minuti, e successivamente a diminuire la temperatura fino a 110°C, ottenendo, a conversione totale, l'aumento desiderato di selettività raggiungendo 98%wt e 95%wt, a C5 e C6 rispettivamente. Riducendo ulteriormente il tempo di reazione o la temperatura, si osserva diminuzione della conversione del glucosio.

Tabella 7.18: conversione e selettività nell'idrogenazione di una soluzione mista di xilosio (30%DB) e glucosio (70%DB) sintetici in funzione delle condizioni di reazione.

T, °C	t, min	C, g/L			conv., %		selett., %wt	
		xilosio	gluc	tot	xilosio	gluc	C5	C6
130	120	13,4	30,9	44,3	100,0	100,0	56,8	52,0
130	60	13,3	30,7	44,0	100,0	100,0	76,5	64,1
110	60	13,0	30,3	43,3	100,0	100,0	97,6	94,7
110	30	13,4	30,7	44,1	100,0	94,6	93,3	91,5
85	60	14,1	31,2	45,3	100,0	96,3	95,1	92,6

In conclusione, questa matrice sperimentale ha mostrato che per mantenere delle prestazioni di conversione totale, nel caso dell'utilizzo di soluzioni zuccherine composte in maggioranza da zuccheri C6, le condizioni di processo devono essere adattate rispetto a quelle utilizzate per il solo xilosio o per miscele ricche principalmente in C5. Questo adattamento è però molto fine, perché si pone al limite della degradazione degli alcool zuccherini formati.

7.4.4 La diversa reattività di miscele di zuccheri C5 e C6

Individuata la differente reattività delle due famiglie di zuccheri e l'influenza che la presenza del glucosio ha sulle prestazioni di reazione, è stato deciso di approfondire lo studio indagando in continuo la conversione di miscele di zuccheri sintetici, in funzione della temperatura di reazione, allo scopo di ottimizzarla. Inoltre, in maniera da esasperare le influenze della presenza di entrambi gli zuccheri, è stato deciso di condurre la prova ad una velocità spaziale decisamente maggiore, ovvero $3,0 \text{ h}^{-1}$, in pratica dimezzando il tempo di contatto con la fase attiva. Come riferimento, è stata precedentemente svolta una prova con una soluzione di solo xilosio sintetico.

La prova svolta con solo xilosio (a 100 g/L) è stata condotta per 250 ore, con conversione sempre completa del reagente.

Alimentando invece la soluzione mista xilosio-glucosio (rispettivamente 80 e 20 g/L), è stata da subito osservata una conversione molto bassa, non solo per il glucosio, ma anche per lo stesso xilosio (grafico 7.18). Questo risultato conferma quanto commentato per le prove in batch precedentemente discusse (tabella 7.17), in cui la mancata conversione dello zucchero C6 porta ad un abbassamento anche di quella del C5. Il successivo aumento di temperatura a 130°C porta al graduale aumento di entrambe le conversioni raggiungendo il 100%.

Sulla base di questo risultato è stato possibile individuare la temperatura adatta alla conversione totale dei reagenti in soluzione, nel caso in cui siano presenti anche zuccheri appartenenti alla famiglia dei C6. Inoltre, questa temperatura superiore è risultata adeguata anche per cautelarsi rispetto ad eventuali mancate conversioni di tracce di zuccheri e al loro accumulo nel tempo.

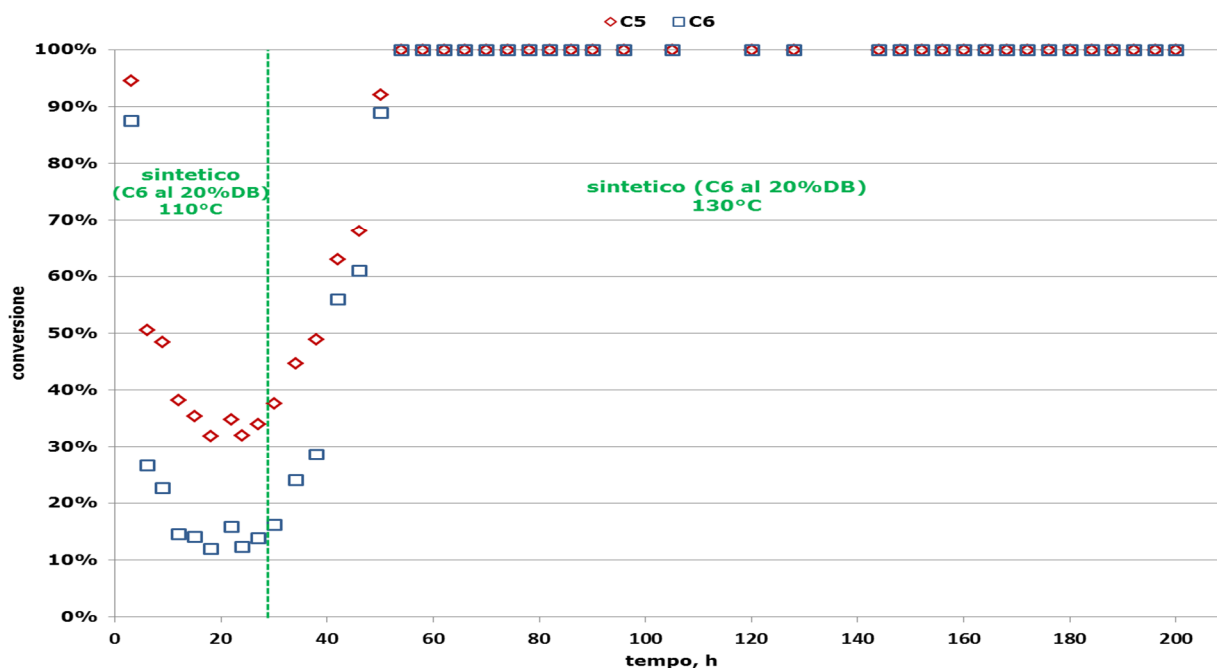


Grafico 7.19: prova a 110 - 130°C, H_2 /zucc. 4M, LHSV $3\ h^{-1}$ (C6 al 20%DB).

In parallelo a questa prova, a ulteriore conferma della necessità di impiegare una maggiore temperatura nel caso di una miscela di zuccheri contenente anche C6, sono stati effettuati dei test in batch per mettere a confronto le temperature di 110°C e 130°C. Le condizioni operative impiegate sono state concentrazione totale di 100 g/L, 20 bar d'idrogeno, 600 rpm e 0,1 g di Ru per 150 mL di soluzione.

Dai risultati presentati nei grafici 7.20 e 7.21 si evince che, sebbene entrambi gli zuccheri vengano convertiti completamente a 110°C, quando si ha una loro miscela, xilosio 70%DB e glucosio 30%DB in questo caso, la temperatura debba essere necessariamente maggiore, o il tempo di reazione più lungo per ottenere una conversione di ciascuno prossima al 100%. Inoltre, anche questi risultati mostrano come la cinetica del glucosio sia più lenta di quella dello xilosio.

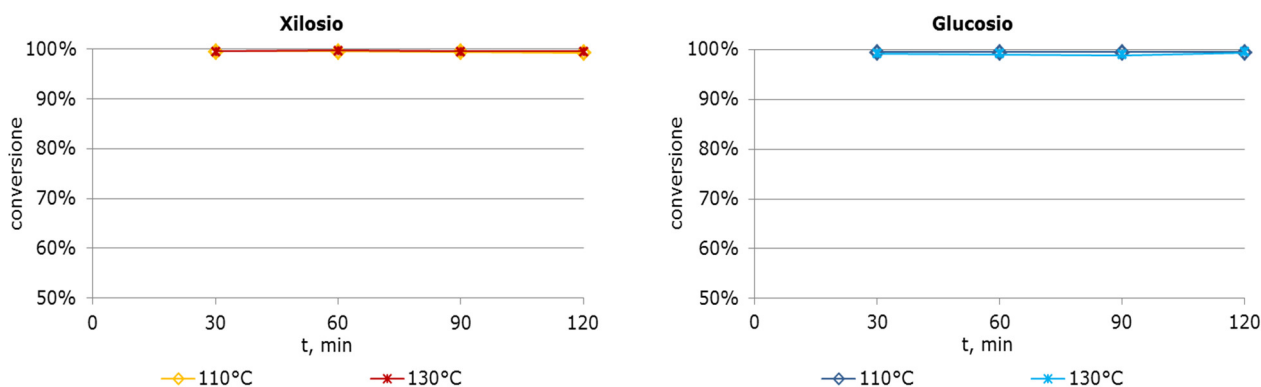


Grafico 7.20: prove batch a diversa T con xilosio e glucosio separatamente.

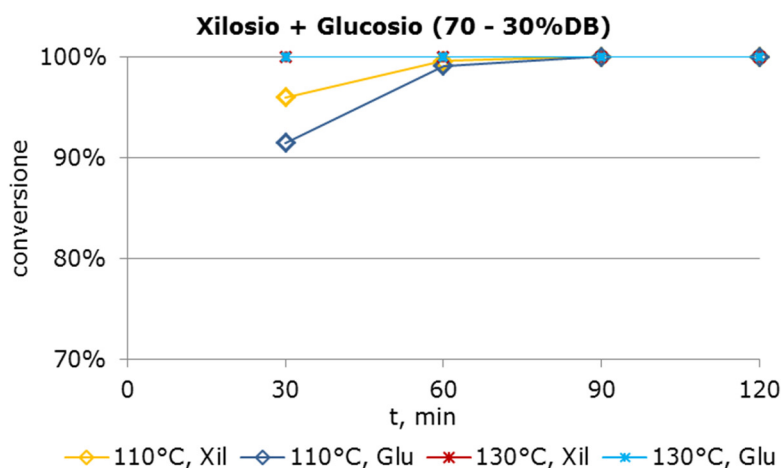


Grafico 7.21: prove batch a diversa T con miscela di xilosio e glucosio.

Come anticipato in precedenza, nei liquidi derivanti da purificazione di biomassa impiegati è presente per lo più xilosio, con basse concentrazioni di glucosio, arabinosio e altri zuccheri C6 come galattosio, mannosio e fruttosio. A titolo rappresentativo di questi altri zuccheri C6, si è voluto indagare la conversione del galattosio nelle medesime condizioni operative precedenti. Dal grafico 7.22, si nota che sebbene questo abbia una reattività ancora inferiore a quella del glucosio e che a 110°C, per un tempo di batch pari a 60 minuti, venga convertito solo il 95% circa, la temperatura di 130°C è adeguata per convertirlo completamente già dopo 30 minuti.

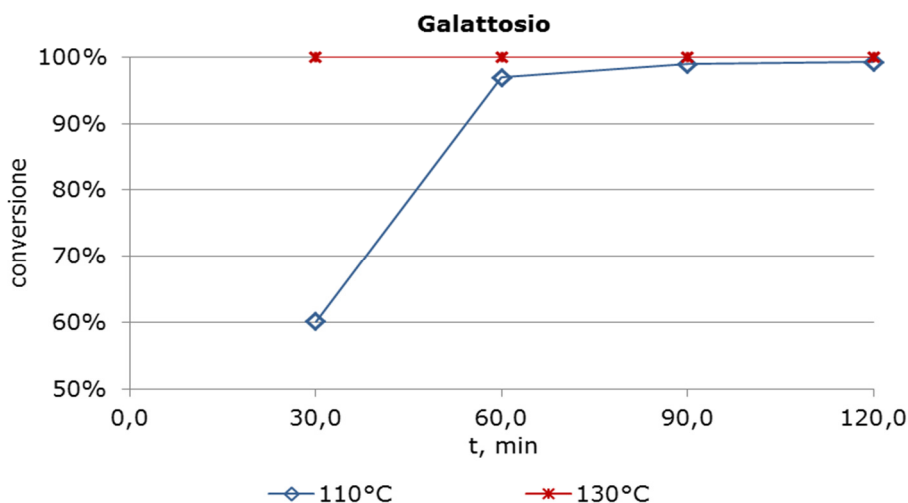


Grafico 7.22: prove batch a diversa T con galattosio.

Successivamente, l'aumento della temperatura di lavoro a 130°C è stata confermata da una prova svolta con il sistema continuo alimentando un liquido reale purificato, il cui contenuto di zuccheri è riportato nella tabella 7.23.

Tabella 7.23: caratterizzazione del contenuto di zuccheri.

Composto	g/L	%DB
xilosio	58,4	65,3
arabinosio	2,7	3,0
glucosio	12,7	14,2
galattosio	7,0	7,8
mannosio	7,9	8,8
fruttosio	0,8	0,8
tot C5	61,1	68,3
tot C6	28,4	31,7
TOT	89,5	100,0

La prova con questo liquido è stata condotta a LHSV di $1,5 \text{ h}^{-1}$ ed è durata 285 ore a conversione totale. Il test è stato fermato senza osservare una diminuzione delle prestazioni, quindi confermando che l'utilizzo di questa temperatura quanto meno rallenta, se non scongiura, la disattivazione del catalizzatore.

7.6 Le prove sperimentali con impianto pilota

Le prove esplorative svolte in laboratorio con i sistemi batch e continuo miravano a ottimizzare le condizioni operative, massimizzare le rese del processo, verificare la durata di vita del catalizzatore, provando ad individuare un metodo di lavaggio per posticipare questo limite e a confermare la fattibilità del processo.

In parallelo, sono state effettuate delle prove con l'impianto pilota. Questi sono stati svolti allo scopo di ulteriore conferma del processo e di trarre indicazioni sullo scale-up dei reattori trifasici a letto fisso operanti in regime *trickle*, per confronto con quelli effettuati con il sistema continuo di laboratorio.

Inizialmente sono state svolte diverse campagne sperimentali impiegando la soluzione di xilosio sintetico per un complessivo di 400 – 500 ore, trovando riscontro con i test precedentemente svolti in laboratorio.

Successivamente, sulla base dei primi risultati di laboratorio con liquidi purificati, sono state svolte con l'impianto pilota alcune campagne consecutive, senza cambiare la carica di catalizzatore, intervallando la soluzione di xilosio sintetico al liquido proveniente da biomassa. Le condizioni operative impiegate sono state temperatura di 110°C , concentrazione della soluzione zuccherina di 50 g/L, rapporto molare $\text{H}_2/\text{zuccheri}$ pari a 6 e, a scopo cautelativo, LHSV di 1 h^{-1} . Sebbene per intervalli brevi di 20 – 40 ore con liquido purificato, non sono state osservate diminuzioni di conversione degli zuccheri.

In un secondo tempo si è svolta una prova con l'intenzione di incrementare le produttività del processo, quindi alimentando il medesimo liquido purificato ma più concentrato (100 g/L), con

velocità spaziale superiore pari a $1,5 \text{ h}^{-1}$ e impiegando una minore portata di idrogeno equivalente a un rapporto molare $\text{H}_2/\text{zuccheri}$ pari a 4.

Come si osserva nel grafico 7.24, sebbene queste condizioni siano adeguate per la soluzione di xilosio sintetico, non lo sono per il liquido proveniente dalla purificazione di biomassa, infatti, in 20 ore circa la conversione decresce fino a 85%. Inoltre, questa perdita di prestazioni sembrerebbe causata da una disattivazione non facilmente reversibile, visto che alimentare la soluzione di xilosio sintetico per 15 ore ha solo stabilizzato la conversione.

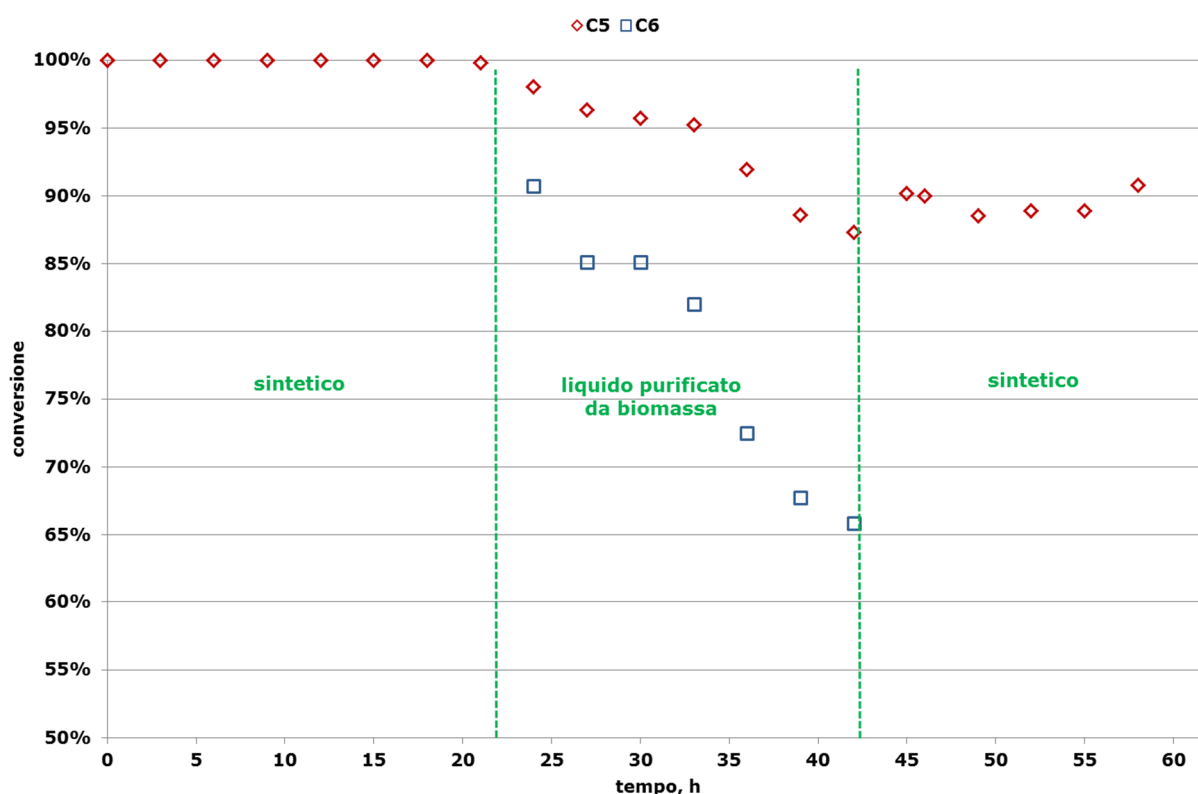


Grafico 7.24: prova a 110°C , LHSV $1,5 \text{ h}^{-1}$.

In seguito, al termine dello studio svolto con il sistema continuo di laboratorio, riportato nel paragrafo 7.4.4 di questo capitolo, è stata effettuata una nuova prova con l'impianto pilota. L'indagine sperimentale in laboratorio è terminata con l'individuazione di condizioni operative adeguate a convertire completamente la miscela di zuccheri contenuti in un liquido proveniente da purificazione di biomassa lignocellulosica, la cui composizione è riportata nella tabella 7.23. Come riportato in precedenza, questo liquido è stato impiegato in un test in laboratorio condotto per 285 ore senza osservare diminuzione delle prestazioni; le condizioni operative sono state temperatura 130°C , pressione 80 bar d'idrogeno, LHSV $1,5 \text{ h}^{-1}$ e rapporto molare $\text{H}_2/\text{zuccheri}$ totali pari a 4.

Il medesimo test, nelle medesime condizioni operative e con il medesimo liquido, è stato ripetuto con l'impianto pilota, dove, come mostra il grafico 7.25, dopo solo 10 ore circa di alimentazione della soluzione di zuccheri purificati è stata osservata perdita delle prestazioni.

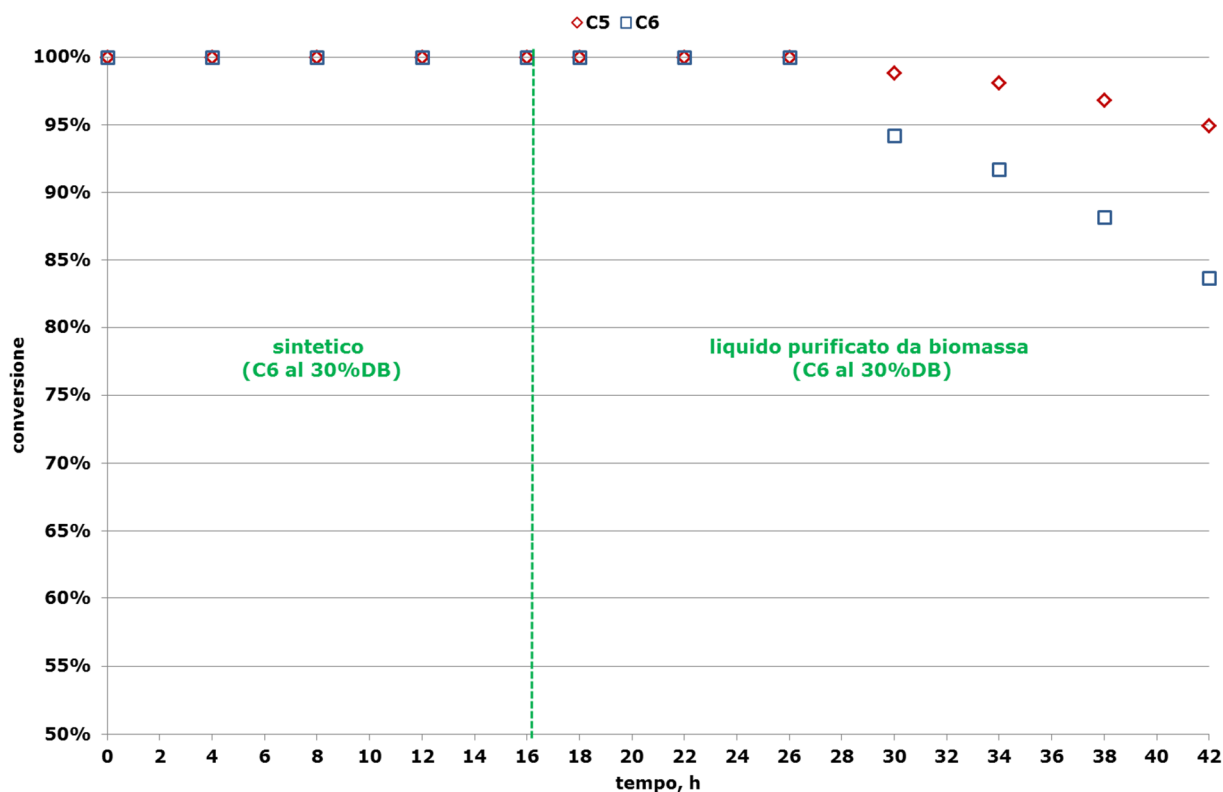


Grafico 7.25: prova a 130°C, LHSV 1,5 h⁻¹ (C6 al 30%DB).

7.7 Considerazioni conclusive

Ripercorrendo il capitolo, si possono riassumere le principali informazioni individuate con le prove sperimentali svolte.

Valutato il JM 642 Ru/C come catalizzatore adeguato per la reazione di idrogenazione e individuate le condizioni operative ottimali utilizzando la soluzione di xilosio sintetico, si è proceduto con lo studio di stabilità del catalizzatore nel tempo. Diverse prove con il sistema continuo hanno chiaramente mostrato che impiegando i liquidi provenienti da biomassa lignocellulosica, a differenza della soluzione di xilosio sintetico, avviene una rapida perdita di conversione degli zuccheri alimentati.

Per indagare le cause di tale fenomeno è stata svolta un'approfondita caratterizzazione chimico-fisica di un catalizzatore disattivato e sulla base di questa è stato ipotizzato che la disattivazione fosse dovuta ad un'occlusione dei pori del catalizzatore, che a mano a mano isola la fase attiva contenuta in essi causando quindi la graduale perdita di conversione. Riguardo invece a quale possa essere la ragione dell'occlusione dei pori, le informazioni che si sono potute ottenere non sono ancora definitive. La prima ipotesi è che si tratti di composti organici non-zuccherini presenti già nell'alimentazione di processo o zuccheri oligomerici, i quali si agglomerano nel tempo fino a saturare la superficie e arrivare a occludere i pori. L'altra possibilità è che nel tempo ci sia accumulo di tracce di zuccheri monomerici, molto

probabilmente C6, che non vengono completamente convertiti e, alla lunga, formano depositi che arrivano a isolare i pori.

L'ipotesi che il fenomeno di perdita di conversione sia dovuto ad occlusione dei pori è stata confermata dai risultati di prove svolte con il sistema continuo con due catalizzatori caratterizzati da diversa porosità, quantità di rutenio e area superficiale della fase attiva e inoltre, grazie a risultati di prove sperimentali mirate è stata esclusa la possibilità che la disattivazione fosse dovuta ad un qualche tipo di azione, chimico o fisica che sia, direttamente sulle particelle metalliche.

Per ovviare all'incorrere della perdita di conversione è stata valutata la possibilità di cambiare tipologia di supporto, indagando materiali meno porosi e che presentassero macro pori, quali biossidi di zirconio (ZrO_2), biossidi di titanio (TiO_2) e un triossido di dialluminio (Al_2O_3). Sebbene ne siano stati testati numerosi in batch, è risultato che la reattività del catalizzatore Ru/C è nettamente superiore e di conseguenza è stata esclusa la possibilità di cambiare tipologia di supporto.

La strada alternativa percorsa è stata quella di ideare una metodologia di lavaggio del catalizzatore in situ, da compiere nel momento in cui si presentasse la perdita di conversione degli zuccheri presenti nell'alimentazione. Questo ha reso possibile ristabilire le prestazioni iniziali e prolungare la stabilità del catalizzatore di circa il 30%. Tale risultato è stato ottenuto impiegando una soluzione diluita di cloruro di sodio e un lavaggio con acqua in alta temperatura (200°C). Si dovrà comunque ancora lavorare sulle condizioni di questa procedura, in maniera da ottimizzarne l'efficacia.

Da diversi test svolti con il sistema continuo è stata notata una differente reattività degli zuccheri C5 e C6, evidenziata soprattutto dagli andamenti dei singoli zuccheri con l'incorrere della perdita di conversione. Di conseguenza sono state svolte numerose prove in batch e in continuo impiegando miscele di zuccheri sintetici, da confrontare con i risultati ottenuti nei test svolti con soluzione di solo xilosio sintetico. Questi hanno mostrato la stringente necessità di trovare delle condizioni operative di compromesso, più severe rispetto a quelle richieste per idrogenare il solo xilosio, in maniera da convertire anche gli zuccheri C6 presenti nella soluzione. Quindi, per promuovere maggiormente la conversione degli zuccheri a sei atomi di carbonio è stata verificata l'esigenza di aumentare la temperatura di processo da 110°C a 130°C. Così facendo, è stato possibile effettuare in laboratorio una prova con il sistema continuo alimentando la soluzione purificata da biomassa ottenendo conversione totale della miscela di zuccheri per 285 ore consecutive.

Come era stato fatto su scala laboratorio, da reattore batch a reattore continuo trifasico, il trasferimento del processo d'idrogenazione su scala d'impianto pilota è stato eseguito con successo, riuscendo a portare avanti prove di conversione completa di soluzioni di xilosio sintetico in varie condizioni operative.

E' stato però osservato che in alcuni casi le prestazioni del pilota non hanno rispecchiato quelle del laboratorio, in particolare con l'alimentazione di soluzioni di zuccheri purificati, nonostante le prove venissero condotte nelle medesime condizioni operative. L'ipotesi che è stata fatta per spiegare questa non corrispondenza di risultati è che il sistema pilota non lavori in condizioni fluidodinamiche ideali, o perlomeno comparabili a quelle del laboratorio e che quindi, il contatto reale tra catalizzatore e soluzione zuccherina sia inferiore a quello richiesto dalla reazione. Questo sarebbe coerente con la più veloce perdita di conversione nel caso dell'impiego di soluzioni provenienti da biomassa lignocellulosica.

In maniera da chiarire questo fenomeno è stato quindi svolto uno studio, presentato nel capitolo successivo, per indagare e caratterizzare il reale regime fluidodinamico in cui opera il reattore pilota e correggerne i difetti.

Lo studio fluidodinamico

Dalla trattazione del quarto capitolo si evince che l'aspetto fluidodinamico e della reattoristica non è assolutamente da sottovalutare nell'ambito della progettazione di reattori d'idrogenazione. In particolare, l'idrogenazione catalitica degli zuccheri è per lo più condotta in reattori a letto fisso operanti in regime *trickle* (TBR, *Trickle Bed Reactor*). Ottimizzare i regimi fluidodinamici, l'utilizzo del letto catalitico e la bagnabilità del catalizzatore è fondamentale, quanto evitare perdite di carico significative lungo il reattore e procedere con il miglior *hold-up* di liquido.

A tal fine, di seguito si propone lo studio fluidodinamico svolto, che è stato affrontato con equazioni empiriche reperite in letteratura e scelte sulla base del sistema in esame e delle condizioni operative impiegate. In seguito, i risultati ottenuti da tali equazioni sono stati confermati con verifiche sperimentali di laboratorio, le quali, a causa dell'elevata influenza di ciascun parametro sugli altri e della complessità del sistema, sono state mirate a dare supporto ai risultati teorici ottenuti, senza poter indagare in modo approfondito e dettagliato il sistema nella sua interezza.

Di seguito si procede con la presentazione dello studio, con un primo paragrafo in cui si descrivono le condizioni operative in oggetto; segue un paragrafo di caratterizzazione fisico-chimica delle sostanze coinvolte e infine viene affrontata la vera e propria indagine dei parametri fluidodinamici chiave, presentando in parallelo i risultati della modellazione empirica con quelli ottenuti in laboratorio.

8.1 La caratterizzazione fisico-chimica

Al fine di compiere lo studio fluidodinamico è necessario valutare in modo accurato le proprietà fisico-chimiche che rientrano nelle equazioni empiriche, considerando attentamente l'influenza che le condizioni operative, quali pressione e temperatura, hanno su di esse.

Interpolando i dati presenti nel *Perry's Chemical Engineers' Handbook* [293] è stato possibile valutare in modo adeguato le densità e le viscosità della soluzione di alimentazione e dell'idrogeno, e la tensione superficiale del liquido alle reali condizioni di reazione.

La tabella 8.1 riassume le proprietà dell'acqua e dell'aria a temperatura ambiente e pressione atmosferica. A questo livello d'indagine per le proprietà chimico-fisiche dell'idrogeno sono state considerate valide le proprietà dell'aria, supponendo di non commettere un errore rilevante.

Tabella 8.1: caratteristiche fisico-chimiche della fase liquida e gassosa in condizioni standard.

T _{amb} , 1 atm	
ρ_{H_2O} , kg/m ³	1000
ρ_L , kg/m ³	1050
ρ_{air} , kg/m ³	1,202
μ_{H_2O} , Pa·s	1,00E-03
μ_L , Pa·s	1,30E-03
μ_{air} , Pa·s	1,81E-05
σ_{H_2O} , N/m	7,30E-02
PM _{H₂O} , g/mol	18

Per individuare le caratteristiche del liquido di alimentazione è stato scelto di fissare la concentrazione della soluzione di xilosio a 50 g/L. Di conseguenza, la densità del liquido (ρ_L) è quella riportata in tabella, mentre per la viscosità (μ_L) è stato considerato il valore stimato da Evelyn K. [294] e confermato dalla pubblicazione di Quintas M. *et al.* [295].

Le proprietà chimico-fisiche sono state quindi ricalcolate alle condizioni operative, come segue:

- o densità del liquido a 110°C [293]

$$\zeta = \frac{C1}{C2 \left[1 + \left(1 - \frac{T}{C3} \right)^{C4} \right]} \quad \text{Eq. 8.1}$$

in cui, esprimendo la densità in kmol/m³ e la temperatura di esercizio utilizzata in K, le costanti caratteristiche dell'acqua $C1$, $C2$, $C3$ e $C4$ sono pari a 4,97 - 0,278 - 647 - 0,187 rispettivamente. Considerando che la temperatura abbia il medesimo effetto sulle densità di una soluzione zuccherina e dell'acqua, si ottiene per la soluzione di zuccheri a 50 g/L una densità pari a 997,38 kg/m³;

- o viscosità del liquido a 110°C e 80 bar: la viscosità dell'acqua in tali condizioni è pari a 2,60*10⁻⁴ Pa·s; considerando il valore 1,3 proposto da Evelyn K. [294] come fattore di scala tra acqua e soluzione zuccherina a 50 g/L, si ottiene per quest'ultima una viscosità pari a 3,38*10⁻⁴ Pa·s;

- o densità e viscosità della fase gas a 80 bar:

Tabella 8.2: densità e viscosità della fase gas [293].

T, °C	80	130
V_{H2}, m³/kg	0,1882	0,2142
μ_{aria}, Pa·s	2,20E-05	2,40E-05
T, °C	110	
ρ_{H2}, kg/m³	4,97	
μ_{aria}, Pa·s	2,30E-05	

successivamente riportati alle condizioni di esercizio.

- o per la determinazione della tensione superficiale del liquido, a causa della difficile reperibilità dei dati, sono stati assunti i valori validi per l'acqua:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \left(\frac{\rho_{L2}}{\rho_{L1}} \right)^4 \left(1 - \frac{KP}{200} \right) \quad \text{Eq. 8.2}$$

Questa equazione permette di determinare la tensione superficiale dell'acqua a partire dalle condizioni standard (pedice 1) e prendendo in considerazione l'effetto della diversa temperatura e della pressione sulle densità [293]. Il parametro K è specifico per coppie liquido-gas e nel caso di acqua-idrogeno è pari a 0,093; le densità sono espresse in kg/dm³ e la pressione in atm. Con questa equazione risulta che la tensione superficiale dell'acqua nelle condizioni operative è pari a $5,72 \cdot 10^{-2}$ N/m.

Come esaminato nel corso del quarto capitolo, uno dei parametri che condiziona notevolmente il regime fluidodinamico in sistemi trifasici è la porosità del letto.

In questo lavoro, la densità del letto catalitico è stata valutata sperimentalmente seguendo la procedura illustrata di seguito:

- o si pesa un volume noto di particelle in un cilindro graduato di diametro sufficientemente ampio da non interferire con la misura (m_{cat});
- o si aggiunge acqua fino a riempire completamente il volume scelto e si pesa il tutto ($m_{\text{cat+H2O}}$);
- o si drena il liquido in eccesso e si cerca di asciugare il solido solo esternamente; si ripesa nuovamente il catalizzatore, che a questo punto conterrà solo acqua nella porosità interna delle particelle ($m_{\text{wet.cat}}$);

La differenza tra $m_{\text{cat+H2O}}$ e $m_{\text{wet.cat}}$ corrisponde alla quantità di acqua che è andata a colmare gli spazi vuoti dovuti all'impaccamento delle particelle, la quale, rapportata al volume totale considerato, esprime la porosità del letto catalitico (ϵ_B). Invece, considerando la differenza tra $m_{\text{wet.cat}}$ e m_{cat} rispetto al volume iniziale, si ottiene un'indicazione della porosità interna delle particelle (ϵ_i).

Come discusso nei capitoli precedenti la porosità del letto all'interno del reattore è influenzata, oltre che dalla forma delle particelle costituenti il letto, anche dal rapporto tra il diametro del reattore e la dimensione caratteristica della particella. Nell'applicare la metodologia appena discussa è necessario pertanto scegliere in modo adeguato il contenitore in cui si allestisce il letto sperimentale al fine di rispettare il corretto rapporto tra i diametri e minimizzare l'effetto di parete

Attraverso l'approccio sperimentale descritto, sono state valutate le porosità del letto in presenza del catalizzatore e del materiale inerte, ε_B , che sono risultate pressoché identiche e pari, rispettivamente, a 0,41 e 0,45. Diversi sono risultati i dati di porosità interna, ε_i , assente nel caso del materiale inerte e pari, invece, a 0,21 nel caso delle particelle di catalizzatore.

Un altro parametro che influenza la porosità dei letti è la metodologia d'impaccamento impiegata, che gioca un ruolo fondamentale nella stratificazione del solido. Ci sono degli accorgimenti che possono essere presi per migliorare l'impaccamento delle particelle durante l'allestimento del letto, come ad esempio bagnare prima le pareti del reattore o alimentare acqua dal fondo durante la carica del solido. Nei test sperimentali su scala di laboratorio, rispetto alla scala pilota, è stata utilizzata una procedura di carico del letto in assenza degli accorgimenti citati; tali studi sono stati pertanto condotti nella situazione limite peggiorativa.

L'altro parametro caratteristico delle particelle che costituiscono un letto impaccato è il diametro idraulico, che corrisponde al diametro equivalente che avrebbe un'ipotetica particella sferica, con la medesima geometria e comportamento aerodinamico di una reale particella non sferica. Di seguito se ne riporta l'equazione nel caso di particella cilindrica, caso oggetto di studio, già riportata nel corso del quarto capitolo.

$$d_{pe} = 4 \frac{V_{passaggio}}{S_{bagnabile}} = \frac{\varepsilon_B}{(1-\varepsilon_B)} \frac{d_p h}{\left(\frac{d_p}{2} + h\right)} \quad \text{Eq. 4.4}$$

dove, d_p e h sono rispettivamente il diametro e l'altezza di una particella.

Nella tabella 8.3 sono riportate le dimensioni caratteristiche delle particelle del catalizzatore e del materiale inerte utilizzate nel presente studio, ed i rispettivi diametri idraulici.

Tabella 8.3: dimensioni caratteristiche di catalizzatore e materiale inerte.

	catalizzatore	inerte
Forma	cilindrica	cilindrica
Superficie	scabra	liscia
d_p, mm	2	5
h, mm	4	4
ε_B	0,41	0,45
ε_i	0,21	-
d_{per} mm	1,09	2,47

8.2 Il prototipo del reattore TBR

Vista la complessità del sistema oggetto di studio, per svolgere i test in scala di laboratorio è stato impiegato un sistema semplificato ma rappresentativo del reattore reale. Per la determinazione di *hold-up* di liquido, effetti di diffusione all'interno del letto ed efficienza di bagnatura del letto catalitico, è stato utilizzato un tubo in plexiglass (figura 8.4), delle medesime dimensioni del reattore in scala pilota (diametro 10 cm).

Nel presente studio sperimentale sono state fatte pertanto delle assunzioni semplificative, ma che permettono comunque di descrivere e di comprendere in modo adeguato i fenomeni fluidodinamici presenti all'interno del reattore. Di seguito vengono discusse le ipotesi fatte e le semplificazioni adottate: in particolare, l'assenza di flusso di gas, la temperatura e la pressione atmosferica, e l'utilizzo di acqua al posto della soluzione acquosa zuccherina.

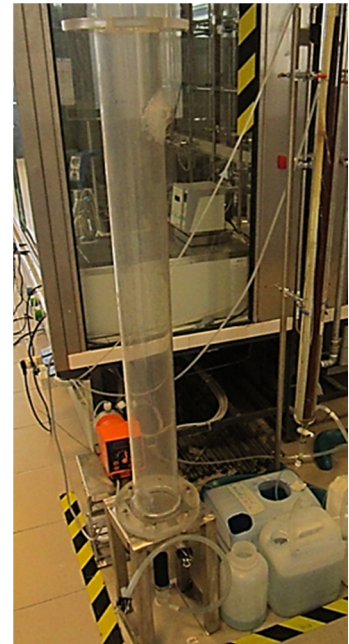


Figura 8.4: tubo in Plexiglass per i test fluidodinamici.

Come discusso nel capitolo tre, la fase di gas influenza il regime fluidodinamico solo a portate elevate, e quindi velocità superficiali significative; nel caso in esame, la portata di gas è tale da minimizzare l'interazione con il liquido in termini di dispersione e riduzione del film, e quindi avere effetti trascurabili.

Anche la pressione del sistema influenza lo spessore del film di liquido. Nel sistema in esame non sono tuttavia presenti perdite di carico lungo il letto e quindi non si ha condizionamento della dispersione del liquido.

Per quanto riguarda la scelta di condurre i test con acqua, anziché con la soluzione zuccherina, bisogna tener conto che la viscosità di un liquido Newtoniano è influenzata, tra gli altri, dalla temperatura (secondo una legge di tipo *Arrhenius*) e dalla sua concentrazione. Questi due effetti sono tra di loro contrastanti: se una diminuzione di temperatura causa un aumento della viscosità, una riduzione di concentrazione si manifesta con una diminuzione della stessa. Nel caso oggetto di studio sono stati sfruttati entrambi gli effetti e si può pertanto assumere la viscosità dell'acqua, nelle condizioni di temperatura e pressione atmosferica, pari a quella della soluzione zuccherina nelle condizioni operative dell'impianto pilota (110°C, 80 bar e 50 g/L di zuccheri totali).

8.3 L'indagine dei parametri chiave

Di fondamentale importanza per la determinazione del regime fluidodinamico in cui opera il sistema oggetto di studio è la determinazione dei numeri di Reynolds opportunamente, modificati per i sistemi trifasici, attraverso l'equazione:

$$Re^* = \frac{\rho u d_{pe}}{\mu} \quad \text{Eq. 4.1}$$

in funzione della densità ρ , espressa in kg/m^3 , della velocità superficiale u , in m/s , della viscosità dinamica μ , in $\text{Pa}\cdot\text{s}$, della fase considerata, e del diametro equivalente delle particelle d_{pe} , in m , il quale tiene conto della porosità del letto e quindi dello spazio disponibile al liquido per fluire attraverso di esso.

La tabella 8.5 riporta i numeri di Reynolds ottenuti per lo strato superiore di materiale inerte e per quello del letto catalitico. Essendo tali numeri molto bassi e considerando le fasi di transizione proposte da Fukuschima et al. [226], è garantito che il sistema operi in regime *trickle*.

Tabella 8.5: valutazione teorica dei numeri di Reynolds.

Strato di inerte		Letto catalitico	
$Re_{L.in}$	1,55	Re_L	0,68
$Re_{H2.in}$	0,11	Re_{H2}	0,05

Proseguendo nella discussione, un altro importante parametro relativo al funzionamento dei TBR sono le perdite di carico all'interno del letto catalitico, che sono correlate alla velocità e alla densità delle fasi gas e liquido. In precedenza sono state proposte tre diverse metodologie d'indagine per la valutazione delle perdite di carico. In particolare, quella di Turpin *et al.* [241], basata sul fattore di frizione tra le fasi f_{2p} , adimensionato, e sul rapporto Z tra i relativi numeri di *Reynolds*, può essere utilizzata nel caso in esame, in cui la pressione è di 80 bar ed il liquido non genera schiuma:

$$Z = \frac{Re_G^{1.167}}{Re_L^{0.767}} \quad \text{Eq. 4.13}$$

$$\ln f_{2p} = 7.96 - 1.34 \ln Z + 0.0021 (\ln Z)^2 + 0.0078 (\ln Z)^3 \quad \text{Eq. 4.14}$$

$$f_{2p} = \frac{\left(\frac{\Delta p}{Z}\right)_{2p} d_{pe}}{2 \rho_G u_G^2} \quad \text{Eq. 4.15}$$

Da quest'ultima equazione sono state determinate le perdite di carico lungo il letto catalitico e lungo lo strato d'inerte, che in entrambi i casi risultano essere dell'ordine dei millibar, ovvero trascurabili e non influenti sulla fluidodinamica del sistema. Vista la ridotta portata di liquido alimentata al sistema, tale risultato non sorprende: il liquido riempie infatti una piccola parte degli spazi vuoti presenti tra le particelle di solido impaccato e, di conseguenza, non dà luogo a salti di pressione lungo il letto fisso. Tale risultato è confermato nell'impianto a scala pilota, dai misuratori di pressione presenti all'ingresso ed all'uscita del reattore che non hanno mai registrato, durante i test, perdite di carico rilevanti.

Una ulteriore conferma che soltanto una piccola parte degli spazi vuoti presenti lungo il letto impaccato siano occupati dal liquido è data dalla valutazione dell'*hold-up* (ϵ_L), ovvero dalla frazione di liquido presente nel reattore in un certo istante di tempo. L'*hold-up* si divide in

dinamico, ovvero quello che percola lungo il letto, e statico, cioè trattenuto dal solido principalmente da forze di coesione e capillari.

Dalle valutazioni empiriche è stato stimato che, sia per il letto catalitico che per lo strato d'inerte, si ha un *hold-up* di liquido pari a circa 15%. Tale parametro, determinabile con le equazioni proposte da Larachi F. *et al.* [232] e riportate nel quarto capitolo (Eq. 4.21 e 4.22), dipende fortemente e in maniera direttamente proporzionale dalla porosità del letto (ε_B).

$$\varepsilon_L = \varepsilon_B(1 - 10^{-\Gamma}) \quad \text{Eq. 4.21}$$

$$\Gamma = 1.22 \frac{We_L^{0.15}}{X_G^{0.15} Re_L^{0.20}} \quad \text{Eq. 4.22}$$

Si evince pertanto che peggiore è l'impaccamento del solido, maggiori sono gli spazi vuoti a disposizione del liquido e di conseguenza maggiore è l'*hold-up*.

Per il calcolo dei parametri We_L e X_G si faccia riferimento alle equazioni 4.19 e 4.18.

Una volta determinato attraverso le equazioni appena descritte, tale parametro è stato verificato attraverso prove di laboratorio con la procedura descritta di seguito: si pesa il tubo in plexiglass contenente il letto fisso asciutto, e successivamente si inizia ad alimentare acqua alla medesima portata del reattore pilota, per un periodo di tempo ritenuto sufficiente a raggiungere le condizioni stazionarie per quanto riguarda il bagnamento del letto; si ferma quindi l'alimentazione del liquido e si ripesa. La differenza tra le due misure di peso, trasformate in volume, corrisponde all'*hold-up* di liquido statico, mentre il liquido raccolto in uscita, dopo averne interrotto l'alimentazione, rappresenta l'*hold-up* dinamico. La somma dei due valori determinati sperimentalmente, che forniscono il valore di *hold-up* totale, non si discosta significativamente dal valore determinato attraverso le equazioni precedentemente riportate. Se attraverso esse risultava, infatti, un valore di *hold-up* pari al 15%, nel caso di determinazione sperimentale l'*hold-up* è pari al 13%, differenza attribuibile, probabilmente, a una minima diversità di viscosità.

Il principale parametro oggetto di questo studio è stato l'efficienza di bagnatura del solido (η_{CE}), e di conseguenza la distribuzione del liquido radialmente sulla sezione e lungo il riempimento. Tale parametro fornisce una stima della frazione di letto realmente coinvolta dalla reazione chimica e dà un'indicazione sulla corretta proporzione tra la portata di liquido e le dimensioni del reattore. La determinazione teorica dell'efficienza di bagnatura è stata svolta con l'equazione proposta da Al-Dahhan M. *et al.* [246]

$$\eta_{CE} = 1.104 Re_{L,m}^{1/3} \left[\frac{1 + \left(\frac{\Delta p}{Z} \right)^{2p}}{g \rho_L} \frac{1}{Ga_{L,m}} \right]^{1/9} \quad \text{Eq. 4.23}$$

in cui sono utilizzati i numeri di Reynolds e Galileo opportunamente modificati (eq. 4.24 e 4.25) e g corrisponde all'accelerazione di gravità.

Da questa formula empirica, valida per reattori a letto fisso in regime *trickle* e operanti in alta pressione, risulta che l'efficienza di bagnatura nel caso in esame è pari a 0,36.

Questo valore, rispecchia una situazione di bassa distribuzione del liquido sulla sezione del letto catalitico, che può essere dovuto a un utilizzo di materiale inerte non adeguato o a una portata di alimentazione non sufficiente per le dimensioni del reattore. Di conseguenza, si evidenzia la necessità di migliorare, dal punto di vista fluidodinamico, il funzionamento del sistema.

Per la determinazione sperimentale di tale parametro, fondamentale dal punto di vista industriale, sono state condotte diverse prove di laboratorio. L'importanza di tale parametro è legata al fatto che una bassa efficienza di bagnatura è indice di parziale utilizzo del letto catalitico.

La prima campagna di prove svolte in laboratorio ha avuto lo scopo di valutare per differenza di peso la distribuzione del liquido lungo il letto e confermare il valore stimato empiricamente.

Considerando un'alimentazione puntuale, il liquido percolerà verso il basso del letto impaccato con una distribuzione sulla sezione di forma conica, come rappresentato nella figura 8.6.

Se non viene raggiunta la massima dispersione radiale, ci saranno pertanto parti di letto non utilizzate; per evitarlo è buona norma introdurre uno strato superiore di materiale inerte che, grazie alle sue dimensioni caratteristiche, faciliti la dispersione del liquido.

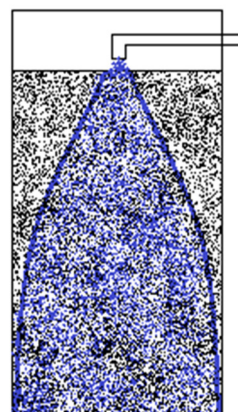


Figura 8.6: cono di distribuzione del liquido in letti impaccati.

Obbiettivo di questo tipo di test è stato individuare l'altezza minima di strato di materiale inerte in grado di dare la massima dispersione di liquido. Per tale determinazione si è proceduto come descritto in seguito. Una volta caricato il materiale inerte asciutto nella colonna (3L, pari a circa 45 cm di altezza), è stato alimentato il liquido alla portata dell'impianto pilota, per un tempo sufficiente a raggiungere le condizioni di bagnatura stazionarie. A questo punto, è stata fermata l'alimentazione del liquido e il letto è stato estratto a volumi noti (200 mL, circa 3 cm) di cui è stato registrato il peso (m_s).

Il limite minimo di peso corrisponde al solido estratto completamente asciutto (m_d), mentre il limite massimo rappresenta il peso del solido drenato dopo essere stato completamente bagnato per immersione in acqua (m_w). Facendo riferimento a questi valori limite è possibile stabilire un intervallo di efficienza di bagnatura, e determinarne l'entità strato per strato, lungo il letto. L'efficienza di bagnatura dell' i -esimo letto corrisponde infatti, al rapporto tra la massa d'acqua contenuta nel campione e la massima quantità d'acqua contenibile dal medesimo volume di solido, ovvero:

$$\eta_{CE} = \frac{(m_s - m_d)}{(m_w - m_d)} \quad \text{Eq. 8.4}$$

Nel grafico 8.7 sono riportati i valori di efficienza di bagnatura (η_{EC}) determinati per i diversi strati di letto.

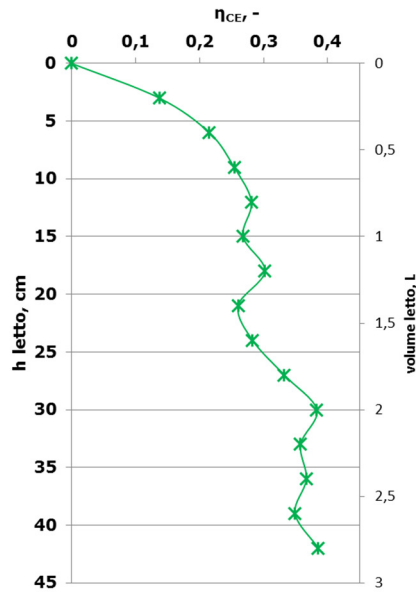


Grafico 8.7: valutazione sperimentale dell'efficienza di bagnatura.

L'efficienza di bagnatura determinata sperimentalmente risulta essere pari a $0,37 \pm 0,01$ quindi in accordo con le valutazioni numeriche teoriche. Volendo utilizzare tale valore per ipotizzare il comportamento del reattore a scala pilota, bisogna tener conto che nella conduzione dei test sperimentali l'impaccamento della colonna è stato effettuato nelle condizioni peggiorative. E' pertanto possibile supporre che il valore di efficienza di bagnatura determinato rappresenti il valore minimo riscontrabile nel reattore a scala pilota. Dalle prove sperimentali appena descritte si evince che 30 cm di materiale inerte, corrispondenti a circa 2 L, sono sufficienti a raggiungere la dispersione massima possibile; negli strati successivi del letto il liquido percola formando rivoletti e seguendo canali preferenziali. Si può pertanto affermare che un letto di materiale inerte troppo lungo porta all'aumento della probabilità di formazione di rivoletti e canali preferenziali.

La figura 8.8 mostra un letto impaccato in cui nella parte inferiore si individuano canali preferenziali lungo la parete.

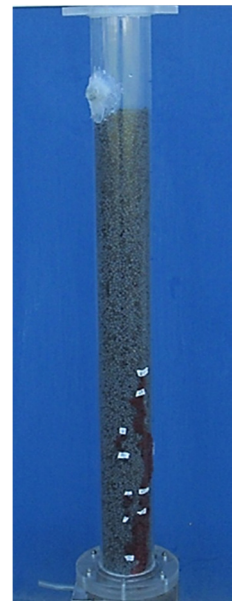


Figura 8.8: evidenza di canali preferenziali lungo il letto impaccato.

Altre prove sperimentali sono state concepite in modo da fornire un'idea visiva di cosa avviene lungo lo strato di inerte e di come il liquido si distribuisce sulla sezione. Per fare ciò, una soluzione acquosa contenente un tracciante colorato, blu di metilene, è stata alimentata su un letto fisso impaccato alternando a volumi definiti di materiale inerte alcuni strati di materiale assorbente bianco in grado di assorbire il colorante in modo puntuale.

Sono stati testati diversi materiali, tra cui "tessuto non tessuto", garza, filtri di carta assorbente, lana di vetro, di quarzo e di roccia ma nessuno di essi evitava la distribuzione radiale del tracciante o lo assorbiva sufficientemente da mostrare una colorazione. Ulteriori

ricerche hanno permesso di individuare il substrato adatto, ovvero un materiale costituito da ghiaia di quarzo e calce (figura 8.9). Questo materiale è bianco, può essere setacciato al fine di selezionare la dimensione caratteristica desiderata e presenta un'elevata porosità interna, paragonabile a quella del catalizzatore. E' risultato inoltre in grado di assorbire il colorante in maniera puntuale evitando pertanto la distribuzione radiale del colore.



Figura 8.9: ghiaia di quarzo e calce per lettiera di gatto.

Come anticipato, tale set di prove è stato svolto inserendo uno strato di questo materiale all'interno del letto impaccato di materiale inerte, allo scopo di poter osservare il livello di dispersione del liquido dopo aver percorso uno specifico volume. Sono state svolte diverse prove inserendo nel letto di materiale inerte lo strato adsorbente posizionato a diverse altezze (figura 8.10).

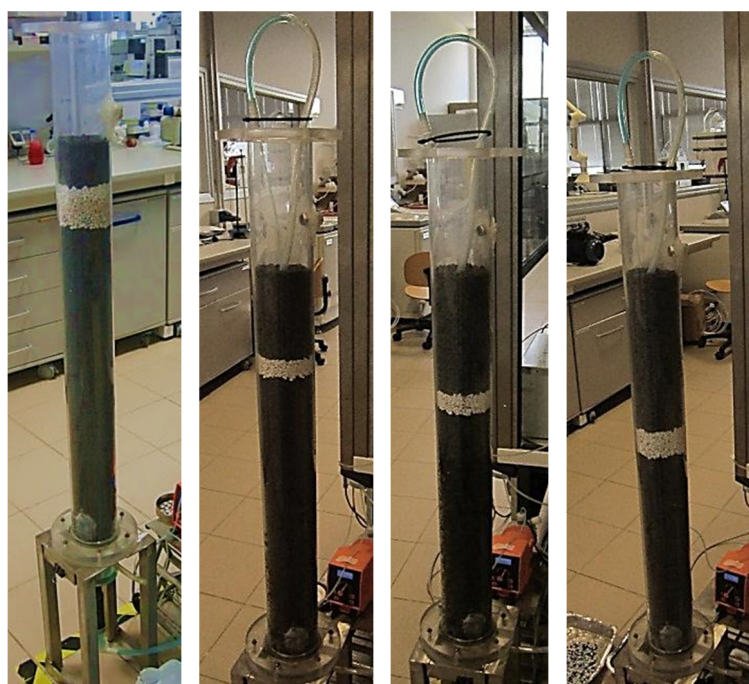


Figura 8.10: set di prove con ghiaia e inerte.

Per ciascuna prova, è stato alimentato liquido indicatore in modo puntuale direttamente sulla superficie libera del solido impaccato, in modo tale da riprodurre la situazione nel reattore in scala pilota. Al termine di ciascuna prova, il letto è stato svuotato dall'alto fino a liberare lo strato superiore di materiale assorbente e rilevare pertanto, attraverso la colorazione, i punti in cui vi è stato passaggio di liquido (figura 8.11).

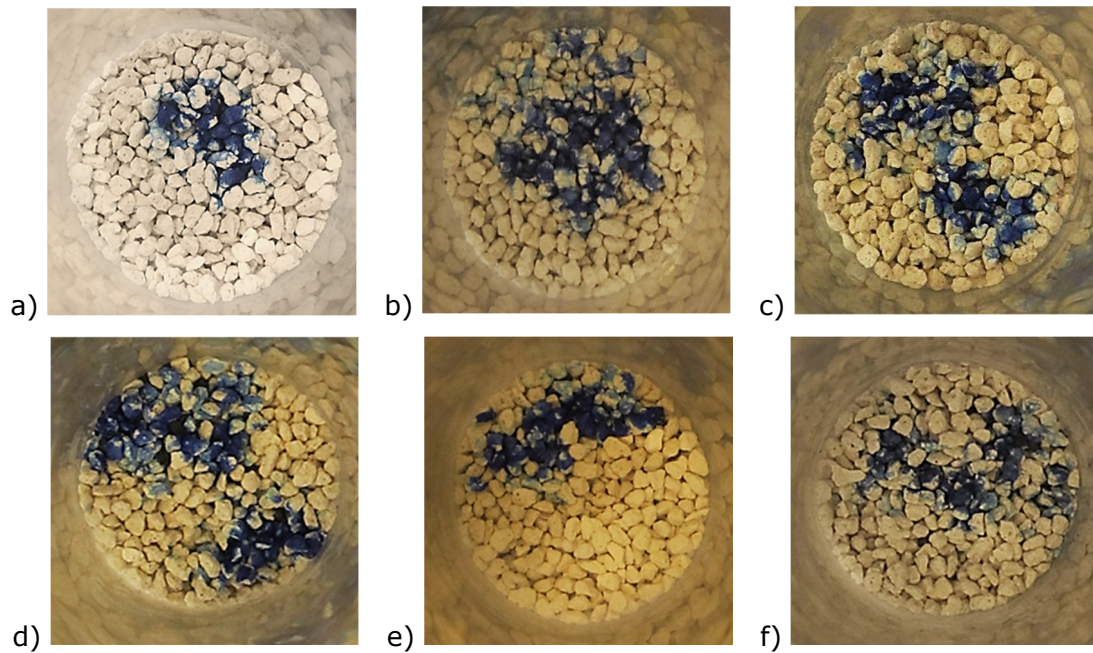


Figura 8.11: immagini della sezione del reattore a diverse altezze del letto:

circa a) 8 cm b) 15 cm c) 23 cm d) 30 cm e) 45 cm f) 60 cm.

Le prime due immagini, relative agli strati di materiale adsorbente inserito dopo 0,5 ed 1 L di materiale inerte, rispettivamente, mostrano che tali quantità non sono sufficienti per raggiungere una dispersione di liquido adeguata, mentre, aumentando lo strato di inerte fino a 1,5 e 2 L si raggiunge la massima dispersione, a conferma del risultato della prova precedente. Infatti, nell'immagine c, relativa ad uno strato di materiale inerte pari a 1,5 L, si nota che il liquido inizia a distribuirsi anche radialmente invece di rimanere unicamente al centro del reattore. Questo fenomeno è ancora più evidente nell'immagine successiva, in cui si ha dispersione radiale che però non sfocia in una situazione di completo percolamento del liquido lungo i bordi, a dimostrazione dell'adeguato rapporto tra diametro del reattore e dimensione caratteristica delle particelle. Le immagini relative agli ultimi due strati sembrano confermare ciò che era stato solo ipotizzato in precedenza, ovvero che più è lungo il letto impaccato, maggiore è la probabilità che si formino cammini preferenziali che portano ad una distribuzione del liquido non ottimale (immagine e ed f).

A ulteriore dimostrazione di queste considerazioni e dell'eccessiva quantità di materiale impiegato in precedenza, sono state svolte due prove con l'impianto pilota. Per entrambe sono state utilizzate le medesime condizioni operative (110°C , soluzione di xilosio a 100 g/L , LHSV pari a $1,5\text{ h}^{-1}$ e rapporto molare $\text{H}_2/\text{zuccheri totali}$ di 4), ma la prima con i consueti 4 L di materiale inerte sopra al letto catalitico, mentre la seconda con solo due.

Le due prove sono state condotte per circa 90 ore ciascuna e, ottenendo conversione totale anche con la seconda configurazione, c'è stata la conferma che 2 L di materiale inerte siano sufficienti ad ottenere la massima dispersione possibile.

La stessa tipologia di prova con il reattore in plexiglass mostrata nella figura 8.10, è stata ripetuta per verificare l'effetto dovuto alla presenza di un distributore di liquido in ingresso al reattore e, come mostra la figura 8.12, si è scelto il piatto forato; sono stati quindi effettuati due test, con un volume di materiale inerte pari a 1 L, in presenza e assenza del distributore.

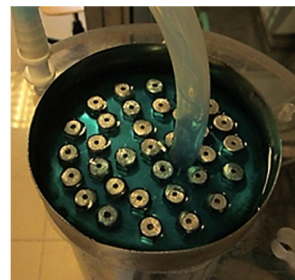


Figura 8.12: prova sperimentale con piatto forato.

Dal confronto tra le immagini di tali prove si evince che l'impiego di un distributore di liquido in ingresso al reattore porta ad un miglioramento della dispersione con il liquido non più concentrato in una unica zona più o meno ristretta al centro del reattore (figura 8.13 a), ma distribuito maggiormente sulla sezione (figura 8.13 b).

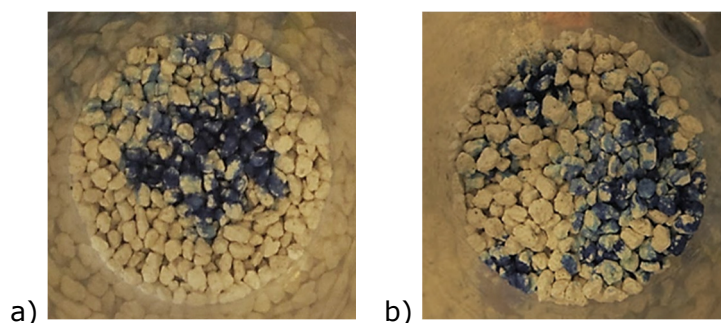


Figura 8.13: confronto tra distribuzione del liquido dopo 1 L di materiale inerte:

a) senza distributore e b) con distributore.

Un ulteriore aspetto indagato in questo lavoro è la valutazione di quanto le dimensioni caratteristiche e la forma del solido inerte influiscono sulla dispersione del liquido. A questo scopo è stata svolta una prova in cui il letto impaccato era costituito interamente dal materiale assorbente, setacciato allo scopo di selezionare particelle di solido delle medesime dimensioni del materiale inerte ma con superficie rugosa e forma irregolare.

Anche in questo caso, è stata alimentata a lungo una soluzione acquosa di blu di metilene in maniera puntuale, direttamente sulla superficie libera del solido impaccato, e dal letto sono stati prelevati strati di volume noto di letto (200 mL).

Di seguito, sono riportate due immagini che mostrano la situazione di dispersione del liquido a due diverse altezze di letto. La prima immagine è relativa al primo volume estratto, in cui si può notare che la maggior parte del materiale assorbente è rimasta bianca, mentre la seconda, corrisponde alla situazione con un'altezza di letto pari a 15 cm di materiale assorbente (volume di 1 L), presenta una ridotta quantità di particelle chiare e di conseguenza la dispersione di liquido è certamente più elevata. Inoltre, confrontando con il valore di efficienza di bagnatura pari a 0,36 nel caso si utilizzino 30 cm di materiale inerte, la seconda immagine sembra mostrare una situazione notevolmente preferibile, indicando che l'impiego di solido rugoso e con forma irregolare migliora la dispersione di liquido e necessita di una minore altezza di letto.

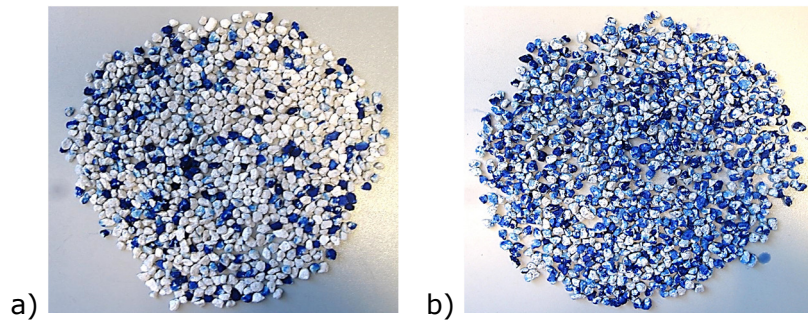


Figura 8.14: prova sperimentale con letto costituito da solido rugoso e di forma irregolare:

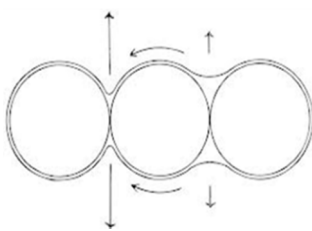
a) primo strato e b) sesto strato.

Svolgendo tale prova è stato osservato che a differenza dell'acqua, il colorante viene assorbito puntualmente e trattenuto dal materiale assorbente senza essere disperso radialmente (figura 8.15). Questa diversa dispersione dell'acqua avviene solo in presenza di materiale assorbente, non con il materiale inerte.



Figura 8.15: dispersione radiale dell'acqua ma non del colorante.

La sostanziale differenza tra questi due materiali, a cui è imputabile il diverso comportamento, è la porosità interna elevata nel caso del materiale assorbente e assente nel caso del materiale



inerte. Di conseguenza, è possibile ipotizzare che tale fenomeno avvenga per dispersione capillare, meccanismo che ha luogo grazie alla capacità del liquido di fluire all'interno dei pori del solido e di passare da una particella all'altra mediante i punti di contatto tra di esse, come mostra la figura 8.17.

Figura 8.16: rappresentazione schematica del fenomeno capillare.

L'entità di tale fenomeno è pertanto influenzato dalla dimensione dei pori (a un minore diametro corrisponde un effetto di diffusione capillare più evidente) e dal numero di punti di contatto, che aumenta al diminuire della dimensione caratteristica delle particelle, che influenza anche l'impaccamento del letto.

Grazie a questo fenomeno, in un letto di materiale poroso, il liquido non percola verso il basso solo per gravità, come nel caso del letto costituito da materiale inerte, ma si disperde anche radialmente sulla sezione del reattore.

Allo scopo di verificare il comportamento del liquido lungo il letto catalitico, è stata eseguita una prova impiegando solo catalizzatore, il quale ha dimensione caratteristica inferiore a quella del materiale inerte e con una porosità interna paragonabile a quella del materiale assorbente (Figura 8.17).

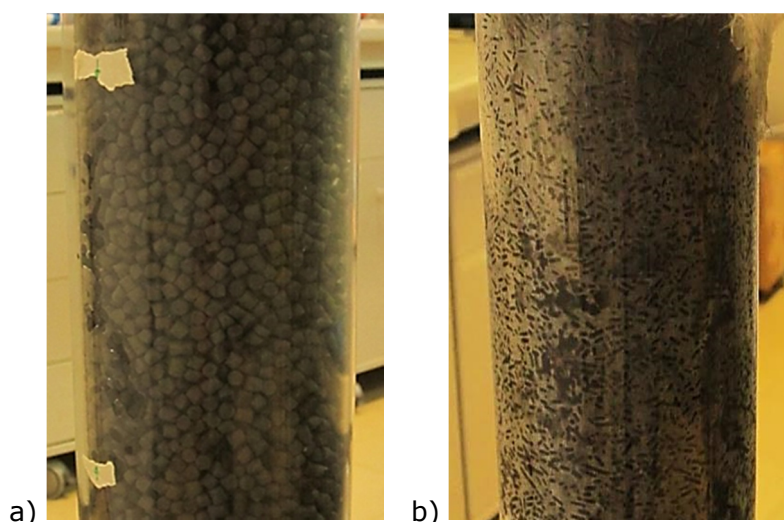


Figura 8.17: confronto della diversa dispersione di liquido con il letto costituito da:

a) inerte e b) catalizzatore.

Dalle immagini è chiaro che nei due letti si verifica una situazione ben diversa. Nel caso del materiale inerte, figura a, sono bagnate solo le particelle lungo cui il liquido percola in rivoletti e canali preferenziali, mentre il letto costituito da catalizzatore, figura b, risulta completamente bagnato.

Pur non potendo indagare ulteriormente su tale aspetto è comunque possibile fare delle considerazioni.

Un'ipotesi è che il fenomeno di capillarità si manifesta finché i pori sono vuoti e i punti di contatto asciutti. Ciò significa, che questo avviene solo inizialmente e termina nel momento in cui il letto è completamente bagnato, senza contribuire dunque alla reale distribuzione del liquido e all'incremento dell'efficienza di bagnatura. Inoltre, il liquido stagnante, considerate le alte temperature, a lungo andare potrebbe incrostarsi ricoprendo parte del catalizzatore e portando a una diminuzione di superficie reattiva con conseguente diminuzione della resa del processo. Quest'ultima evenienza potrebbe essere evitata se, come discusso nel corso del quarto capitolo, si bagnasse preventivamente con acqua il letto che, oltre a migliorare l'impaccamento del solido, eviterebbe di avere liquido zuccherino stagnante in parte dei pori del catalizzatore.

8.4 Considerazioni conclusive

Ripercorrendo il capitolo, sono stati valutati empiricamente diversi aspetti caratteristici della fluidodinamica dei reattori TBR utilizzando equazioni reperite in letteratura, specifiche del sistema in esame e strettamente correlate alle reali condizioni operative utilizzate per la reazione d'idrogenazione catalitica di zuccheri su scala pilota.

Attraverso tali determinazioni è possibile affermare che il reattore opera in modo strettamente laminare, rientrando ampiamente nel regime fluidodinamico *trickle* con percolazione del liquido lungo il riempimento del reattore, in film che ricoprono le particelle di solido impaccate. La

valutazione delle perdite di carico, risultate praticamente assenti, e il ridotto *hold-up* di liquido permettono di escludere tranquillamente che ci sia la possibilità di *flooding* o allagamento della colonna. Le stime di questi fattori portano tutte a ipotizzare che la portata di liquido alimentata non sia adeguata alle dimensioni del reattore, affermazione inoltre confermata dal calcolo dell'efficienza di bagnatura, risultata di circa il 36%.

Una verifica dei risultati è stata ottenuta con prove sperimentali che hanno confermato la validità delle equazioni empiriche utilizzate. Tali prove hanno permesso di indagare in modo più approfondito la maniera in cui il liquido percola all'interno del reattore, determinando che lo strato d'inerte utilizzato per favorire la dispersione del liquido nel letto catalitico (4 L circa) è eccessivo e potenzialmente dannoso a causa della possibile formazione di cammini preferenziali, ed evidenziando che sia sufficiente un'altezza equivalente a 1,5 - 2 L per ottenere la massima dispersione possibile. Inoltre è stato ipotizzato, e poi confermato, che utilizzando un solido di forma irregolare e con la superficie rugosa si riduce ulteriormente l'altezza necessaria e si incrementa l'efficienza di bagnatura; questo perché la superficie scabra e ruvida rende più difficoltoso per il liquido seguire la direzione delle gocce precedenti risultando in una probabile maggiore distribuzione radiale.

Un'ulteriore possibilità per diminuire il volume d'inerte richiesto è utilizzare un distributore all'ingresso del reattore e, a tal proposito, è stata svolta anche una prova con una tipologia di distributore a piatto forato che ha permesso di raggiungere la massima dispersione di liquido possibile con un volume leggermente minore; di conseguenza si può affermare che con un distributore commerciale, tale diminuzione dello strato d'inerte si possa ritenere notevolmente maggiore. D'altro canto, si consideri però che l'introduzione di un distributore fa sì che il liquido entri nel reattore ripartito su tutta la sezione ma ovviamente non migliora la capacità del solido di distribuirlo e nemmeno evita la possibilità di formazione di cammini preferenziali.

La domanda a cui rimane da rispondere è quali siano le possibilità per aumentare l'efficienza di bagnatura del solido.

Sicuramente, a parità di volume, un solido di forma irregolare, con superficie rugosa e di dimensione caratteristica minore, migliorerebbe la dispersione del liquido; però, in fase decisionale, si deve prestare attenzione a scegliere l'opportuna dimensione delle particelle perché si potrebbe incorrere in elevate perdite di carico e possibile allagamento della colonna.

Una possibilità già discussa è di bagnare preventivamente il letto e impaccare il solido in presenza di acqua, al fine di migliorarne la stratificazione o di utilizzare un letto misto con particelle più piccole che vadano a posizionarsi negli spazi vuoti.

Nello specifico del reattore esaminato, questo studio fluidodinamico ha fornito diverse conferme riguardanti l'inadeguatezza della portata d'alimentazione rispetto alle dimensioni del reattore, situazione nella quale non è possibile raggiungere la completa bagnatura del letto catalitico. Per ovviare a questo problema, in fase d'ingegnerizzazione, bisognerebbe valutare la migliore accoppiata portata/diametro del reattore; questi due parametri hanno ovviamente un

effetto opposto: per incrementare l'efficienza di bagnatura bisogna aumentare la portata e/o diminuire il diametro del reattore.

Basandosi sull'equazione empirica utilizzata per valutare l'efficienza di bagnatura, e confermata sperimentalmente, si è simulato come un aumento di portata nel medesimo reattore influisca sul risultato fluidodinamico e successivamente sono state stimate diverse coppie di valori portata/diametro in grado di fornire una efficienza di bagnatura soddisfacente.

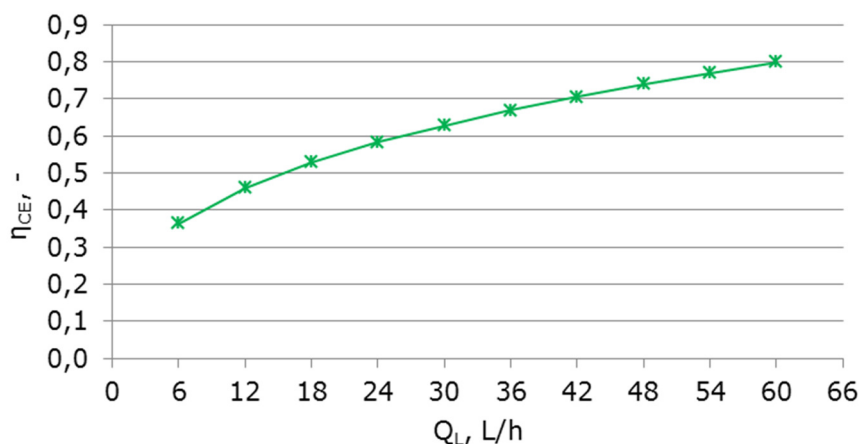


Grafico 8.18: incremento dell'efficienza di bagnatura all'aumento della portata di alimentazione.

Come si denota dal grafico 8.18, per ottenere valori di efficienza di bagnatura almeno pari all'80% bisognerebbe impiegare una portata di dieci volte superiore a quella utilizzata attualmente. Invece, nel caso in cui ci sia la possibilità di variare anche il diametro del reattore, nella figura 8.19 sono illustrate le stime di efficienza di varie combinazioni.

Da questa è possibile osservare che mantenendo una portata di 6 kg/h e dimezzando il diametro del reattore a 5 cm, l'efficienza di bagnatura non supererebbe il 60%, a differenza del caso in cui si usasse una portata di 48 L/h a parità di diametro (10 cm).

Naturalmente sono diverse le coppie che portano alla medesima efficienza.

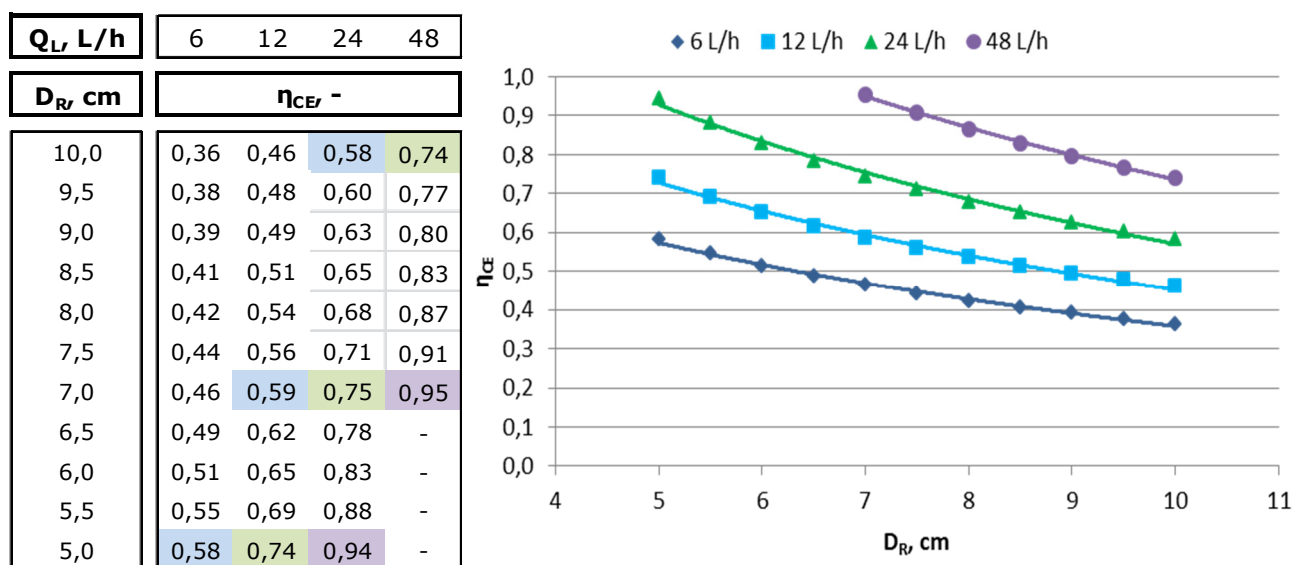


Figura 8.19: coppie portata/diametro del reattore e relativo grafico.

Volendo indicare una scelta, si pensa che possa essere adeguata una portata intermedia tra 24 e 48 L/h con un diametro del letto pari a 7 cm, considerando la possibilità di incrementare ulteriormente l'efficienza di bagnatura con altre accortezze trattate in precedenza. In questa nuova situazione, il reattore rimarrebbe in regime fortemente laminare e quindi continuerebbe ad operare come TBR, le perdite di carico sarebbero ancora trascurabili e l'*hold-up* di liquido aumenterebbe, ma non in modo preoccupante per un rischio *flooding*. Dal punto di vista fluidodinamico ne risentirebbe, positivamente, l'efficienza di bagnatura che sarebbe portata almeno al 75 - 90%.

Terza parte

Discussione conclusiva

Conclusioni

Il presente lavoro di dottorato è stato focalizzato sullo studio del processo di idrogenazione catalitica eterogenea di una corrente zuccherina, per produrre una soluzione ricca di alcool zuccherini. Questo studio rientra nel contesto più generale dello sviluppo di una piattaforma tecnologica, che permetta di produrre, a partire da zuccheri estratti da biomassa lignocellulosica, due composti chimici di grande interesse industriale, l'etilen glicole e il 1,2-propilen glicole.

Infatti questo lavoro di dottorato è stato svolto in apprendistato presso Biochemtex, società di R&D appartenente al gruppo Mossi & Ghisolfi. Il processo GREG, il cui acronimo sta per GReen Ethylene Glycol, rappresenta l'ideale punto di congiunzione tra i due principali settori di attività del gruppo. Infatti, se M&G è uno dei leader mondiale nella produzione di polietilentereftalato, PET, a partire da monomeri di origine fossile, Biochemtex invece lavora nel settore della produzione di biofuels, in particolare bioetanolo, a partire da biomassa lignocellulosica, nell'ambito del quale è stata sviluppata e commercializzata la tecnologia Proesa®. L'obiettivo ultimo di questa sinergia è quindi di produrre l'etilen glicole, uno dei due monomeri componenti il PET, non più a partire da petrolio ma da zuccheri estratti dalla biomassa.

La tecnologia GREG vede appunto il suo punto di partenza dal processo Proesa®: infatti, nel corso del pretrattamento della biomassa, finalizzato ad aumentare l'accessibilità alla frazione cellulosica per l'enzima, che serve a liberare glucosio che viene successivamente fermentato ad etanolo, viene co-prodotta una corrente di scarto, principalmente composta da zuccheri a cinque atomi di carbonio, come lo xilosio. A partire da questo, per idrogenazione catalitica, si

può quindi ottenere il corrispondente alcool zuccherino, lo xilitolo, che viene successivamente convertito a glicoli a due e tre atomi di carbonio tramite una reazione di idrogenolisi, anch'essa condotta in presenza di un catalizzatore eterogeneo.

L'idrogenazione catalitica di zuccheri a alcool zuccherini è un processo noto in letteratura e già industrializzato per la produzione ad esempio di sorbitolo, xilitolo e mannitolo, che hanno trovato negli ultimi anni una serie di applicazioni, ad esempio nel campo dell'industria alimentare, come dolcificanti alternativi ai corrispettivi zuccheri, perché a basso contenuto calorico. Per questo motivo, gli attuali volumi di produzione di questi composti sono però solo compatibili con l'utilizzo in applicazioni di chimica fine, mentre, per produrre a partire da questi stessi alcool zuccherini quantità di etilen glicole e 1,2-propilen glicole che possano inserirsi in competizione con il mercato dei loro equivalenti prodotti da petrolio, sarebbero necessarie produzioni decisamente maggiori. La conseguente domanda per un aumento di capacità produttività porta quindi alla necessità di modificare l'attuale tecnologia di idrogenazione, basata su reattori discontinui e con catalizzatori di difficile gestione e bassa sostenibilità come il nichel Raney.

Per questo motivo, il presente lavoro di ricerca, è stato quindi dedicato a sviluppare un nuovo processo di idrogenazione degli zuccheri, che sia più adatto a produzioni industriali continue e dall'alta capacità produttiva. Per fare ciò, sono stati affrontati tre aspetti principali riguardanti la reazione d'idrogenazione catalitica: la reattività del catalizzatore, la cinetica chimica e la reattoristica. Come appunto già detto, l'approccio scelto è stato di calarsi nella realtà di un contesto industriale e di conseguenza si è dovuti sottostare a specifiche richieste, che hanno guidato alcune scelte, come, ad esempio, la decisione di non impiegare un catalizzatore a base nichel. Quest'ultimo, sebbene più studiato e relativamente economico, ha però ben documentati limiti di stabilità all'avvelenamento, fattore che lo rende una scelta non consigliata visto l'utilizzo di zuccheri da biomasse.

Da prove sperimentali di laboratorio con un sistema batch e con un reattore continuo trifasico a letto fisso, operante in regime *trickle*, si sono ottimizzate le condizioni operative e massimizzate le rese del processo. Dapprima è stata impiegata una soluzione di zuccheri sintetici e poi i dati raccolti sono stati verificati con soluzioni zuccherine reali purificate, confermando la fattibilità del processo. Allo scopo di trarre informazioni al riguardo dello *scale-up*, inoltre, sono state svolte alcune prove sperimentali con l'impianto pilota. In maniera tale da orientare il lavoro di sviluppo, è stato da subito definito che l'obiettivo era di ottenere la conversione completa degli zuccheri presenti nell'alimentazione, non considerando invece la selettività come un criterio discriminante. Questa considerazione è stata possibile solo dopo che si è verificato che, negli intervalli di condizioni presi in esame, gli unici prodotti della reazione sono i corrispondenti alcool zuccherini e alcuni loro isomeri strutturali. In pratica, nel caso dello xilosio, i prodotti possibili sono lo xilitolo e il suo isomero, l'arabitolo. Invece, la necessità di lavorare a conversione completa deriva dal fatto che, nella successiva operazione

di idrogenolisi a glicoli, eventuali tracce residue di zuccheri non reagiti nella corrente di alcool zuccherini causerebbero la disattivazione irreversibile del catalizzatore. Sempre tenendo in considerazione la reazione di idrogenolisi, l'utilizzo di xilitolo o arabitolio si è rivelato essere sostanzialmente equivalente per le rese in glicoli, informazione che ha avallato la decisione di non considerare la selettività come un parametro decisivo.

Prima di tutto, è stato scelto un catalizzatore di riferimento, attraverso una collaborazione con il gruppo britannico Johnson Matthey. Si tratta di un sistema a base di rutenio supportato su carbone e presenta un contenuto di fase attiva pari al 2%, elevata area superficiale, micropori e una buona dispersione del metallo. Prove sperimentali effettuate con altri catalizzatori con diversi supporti, quali ossido di zirconio, di titanio e allumina, sono state contraddistinte da inferiori conversioni dei carboidrati presenti nella soluzione e hanno evidenziato che questi catalizzatori a bassa area superficiale e mesoporosi sono meno adatti ad essere impiegati per la reazione d'idrogenazione degli zuccheri ad alcool zuccherini.

Sin dalle prime prove è emersa una chiara differenza nella reattività dell'idrogenazione di soluzioni di xilosio sintetico e delle soluzioni reali purificate. Tale diversità nei risultati, infatti, è principalmente dovuta alla presenza nei liquidi reali anche di zuccheri C6, peraltro in quantità variabile in funzione della biomassa impiegata. Per approfondire le cause delle differenze nei risultati, sono state quindi eseguite prove con miscele di xilosio e glucosio, da confrontare a test contenenti unicamente un singolo zucchero. I risultati di queste hanno mostrato che non solo il glucosio ha una reattività inferiore a quella dello xilosio, ovvero per la sua conversione completa sono richieste condizioni di processo più severe, ma che, quando presenti entrambi in miscela, si ha un effetto di competizione dovuto probabilmente ad una differenza nelle energie di assorbimento sul catalizzatore, a ulteriore discapito della conversione dei C5.

Inoltre, sebbene il glucosio sia stato preso come riferimento degli zuccheri C6, essendo quello in maggiore quantità nei liquidi purificati, bisogna tenere conto della presenza di altri carboidrati a 6 atomi di carbonio, come galattosio, mannosio e fruttosio. Una prova in batch svolta con galattosio, ha evidenziato che questo ha una reattività ulteriormente inferiore rispetto a quella del glucosio.

A causa di questa differente reattività, dai dati ottenuti tramite le prove svolte in laboratorio con il sistema continuo, è stato osservato che per liquidi reali contenenti una minima parte di zuccheri C6, quantità limite corrispondente a circa il 10% in base secca, è sufficiente una temperatura di 110°C per avere la conversione completa dei reagenti, invece, nel caso di una maggiore percentuale di carboidrati diversi dallo xilosio deve essere di 130°C.

Nonostante questo aspetto dovuto alla composizione abbia richiesto un'attività di adattamento, complessivamente il processo è stato confermato sia con soluzioni sintetiche di xilosio che di miscele zuccherine e si è passati dalla scala di laboratorio, con un reattore batch da 300 mL e un reattore continuo trifasico da 40 mL, con campagne di prove sperimentali di varie settimane

in flusso continuo, fino ad arrivare alla scala pilota, dove campagne di idrogenazione, usando un reattore da 10 L di volume, sono state condotte con successo per più giorni consecutivi.

Nel passaggio all'impiego di soluzioni zuccherine reali si sono invece riscontrate delle prime difficoltà. Infatti nell'utilizzo in continuo è stato riscontrato che dopo una certa quantità di ore a conversione totale, questa tendeva a decrescere in maniera costante. Inoltre, nel caso poi si passasse all'alimentazione di una soluzione sintetica, questa non mostrava un recupero della conversione iniziale. Questo fenomeno è stato ampiamente investigato, per cercare di spiegarlo e prevenirlo.

Innanzitutto, è stato osservato che avviene più rapidamente a temperatura di reazione bassa (110°C e inferiori) e a velocità spaziali alte ($1,5\text{ h}^{-1}$ e superiori). Comparando il fenomeno osservato sul catalizzatore di riferimento con altri due campioni forniti da Johnson Matthey, di analoga tipologia (Ru/C) ma differente morfologia, si è potuto anche intuire che la disattivazione avviene più rapidamente se si diminuisce il diametro medio dei pori, e che sembra indipendente dalla dimensione delle particelle di rutenio.

È quindi stato ipotizzato di essere in presenza di un processo di ostruzione dei pori del catalizzatore, causata dall'accumulo di materia organica. La caratterizzazione effettuata su un campione disattivato ha evidenziato la presenza sulla superficie del catalizzatore di composti assimilabili a polisaccaridi. L'unico aspetto che non si è riuscito a chiarire riguarda l'origine di questi polisaccaridi: non è infatti chiaro se questi siano già presenti in tracce nella soluzione purificata, e portino alla disattivazione dopo un certo tempo, quando se ne è accumulata una quantità sufficiente ad ostruire i pori, o invece se si tratti di composti formati durante il processo sulla superficie del catalizzatore, a causa dell'agglomerazione di tracce di monosaccaridi non reagiti. Questa seconda ipotesi sembra essere la più probabile, visto che, come sottolineato in precedenza, la reattività di alcuni zuccheri C6 è inferiore a quella dei C5. Come primo accorgimento per prevenire il fenomeno di disattivazione, si è quindi deciso di fissare la temperatura di reazione a 130°C , per promuovere per quanto possibile la conversione completa di tutti gli zuccheri presenti nella soluzione.

È stato inoltre dimostrato che è possibile ristabilire la conversione persa durante un test con soluzione reale, effettuando una procedura di lavaggio, alimentando per alcune ore una soluzione salina di NaCl al 10%, seguita dal flussaggio di acqua ad alta temperatura (200°C). In un caso è stato infatti possibile prolungare per ulteriori 70 ore la conversione totale della corrente zuccherina, dopo avere già effettuato un segmento di circa 250 ore prima di raggiungere la disattivazione. Le condizioni in cui viene effettuata la procedura devono essere comunque ancora studiate in dettaglio, per ottimizzarne l'efficacia.

Nel contesto del processo GREG, prima dell'idrogenazione catalitica è prevista un'operazione di concentrazione dell'alimentazione tramite evaporatore, in maniera da equalizzare la concentrazione zuccherina in ingresso alla catalisi. Quindi, comprendere meglio qual è l'effetto

della concentrazione del reagente sulla cinetica di reazione, e di conseguenza definire meglio il valore da utilizzare per il processo industriale, è fondamentale nell'ottica di ottimizzare i costi. Dalla letteratura emerge che la reazione d'idrogenazione dello xilosio a xilitolo con un catalizzatore a base rutenio segue una cinetica del primo ordine, ma, prove sperimentali svolte nel corso di questo lavoro di dottorato hanno evidenziato una differente influenza della concentrazione iniziale dello xilosio.

Di conseguenza, sono state effettuate prove sperimentali in regime cinetico, verificato con test a diversa velocità di agitazione e con catalizzatore in polvere in modo tale da evitare influenze dovute al trasferimento di materia dal liquido alla superficie del catalizzatore. Queste prove, hanno confermato che l'idrogenazione dello xilosio non è modellizzabile da una legge del primo ordine, infatti processando tutti i dati raccolti, è stato ottenuto un ordine di reazione prossimo a zero.

Simultaneamente, a quattro diverse temperature (70, 85, 100 e 120°C) sono state stimate le corrispettive costanti cinetiche e tramite l'equazione di Arrhenius è stata calcolata l'energia di attivazione necessaria alla reazione, pari a 34,1 kJ/mol. Questo valore si trova in ottimo accordo con quelli riportati in letteratura per l'idrogenazione di vari zuccheri, utilizzando sia catalizzatori a base di rutenio che a base di nichel. Dal punto di vista della differente reattività delle due tipologie di sistemi catalitici, non è stato quindi possibile concludere in maniera univoca che il rutenio fosse, come ipotizzato, più reattivo rispetto al nichel. Ciò nonostante, la scelta di utilizzare un sistema a base di rutenio permane come valida, considerando il fondamentale aspetto della stabilità del catalizzatore richiesta per la reazione.

Come detto in precedenza, il processo di idrogenazione degli zuccheri è stato trasferito con successo dal laboratorio al pilota. A livello però dell'utilizzo di soluzioni zuccherine purificate, è stato osservato come vi sia una notevole differenza di prestazioni tra le due scale, essenzialmente nella durata di vita del catalizzatore, sebbene a parità di tipologia di alimentazione e di condizioni di processo. È quindi stato ipotizzato che il sistema pilota non sia stato configurato nella maniera ideale e che il reale comportamento fluidodinamico durante la prova non consenta al fluido di interagire con il catalizzatore con il tempo di contatto voluto. Quindi è stato svolto uno studio fluidodinamico modellistico al riguardo dei reattori *trickle bed* e successivamente sperimentale nello specifico del reattore utilizzato in scala pilota. Tale studio fluidodinamico è stato attuato con formule empiriche reperite in letteratura specifiche delle condizioni operative utilizzate in impianto, validate successivamente con prove sperimentali impiegando un tubo in plexiglass delle medesime dimensioni del reattore per l'idrogenazione catalitica.

I risultati della modellazione mostrano che il reattore opera ampiamente in regime fluidodinamico *trickle*, le perdite di carico lungo la colonna sono minime, l'*hold-up* è ridotto e l'efficienza di bagnatura bassa. Quest'ultimo parametro è stato verificato più dettagliatamente in laboratorio con diverse prove sperimentali, utilizzando un tracciante e particelle di un materiale adsorbente bianco (ghiaia di quarzo e calce). Da questi è stato confermato un valore

di efficienza di bagnatura pari al 37%. Oltre a ciò, è emerso che per ottenere la massima dispersione del liquido alimentato al reattore siano sufficienti 1,5 – 2 L di materiale inerte (equivalenti ad un'altezza di 30 cm) invece dei 4 L impiegati, verificato anche con una prova al pilota, e che utilizzando un solido di forma irregolare e con la superficie rugosa questi possano essere ulteriormente ridotti. Inoltre, è stata esclusa la formazione di canali preferenziali lungo le pareti ed è quindi stata individuata come principale responsabile di questa bassa efficienza di bagnatura la scelta non adatta della portata di alimentazione rispetto alle dimensioni del reattore, nello specifico del diametro della sezione.

È stato stimato che un'adeguata accoppiata potrebbe essere data da una portata di circa 30 L/h con un reattore di 7 cm di diametro. Inoltre, l'efficienza di bagnatura potrebbe essere ulteriormente incrementata adottando alcune accortezze discusse nel corso dell'elaborato, come prevedere un distributore di liquido in ingresso, bagnare preventivamente le pareti del reattore e il riempimento per migliorare l'impaccamento e impiegare un letto misto di catalizzatore e particelle di materiale inerte più fini.

Dai risultati di una prima serie di prove svolte al pilota applicando parte dei risultati dello studio fluidodinamico, si è effettivamente riusciti a migliorare la resistenza del catalizzatore alla disattivazione.

In parallelo a queste attività portate avanti per ottimizzare il processo in tutti i suoi aspetti, la validità della piattaforma del processo GREG è stata comunque ulteriormente verificata e dimostrata attraverso una campagna di prove dedicata. Queste hanno permesso di produrre un primo lotto di bio etilen glicole, direttamente da zuccheri lignocellulosici, ottenuti dalla biomassa attraverso la tecnologia Proesa®, e utilizzarlo nella sintesi di un primo lotto di PET, effettuato nei laboratori del gruppo dedicati alla ricerca sui polimeri negli USA.

Nonostante le analisi di caratterizzazione eseguite non abbiano evidenziato rilevanti differenze tra l'EG derivante da petrolio e quello di seconda generazione, vi è comunque una diversità di colore, che si riflette quindi nel PET finito, come si nota nella figura 9.1. Ciò nonostante, comparato ad un PET prodotto utilizzando EG di prima generazione, ovvero ottenuto a partire da etanolo prodotto per fermentazione di zuccheri derivanti dalla canna da zucchero, il prodotto di seconda generazione è decisamente migliore.



Figura 9.1: confronto tra EG: (a) petrolchimico, (b) di prima generazione e (c) di seconda.

Durante il processo di stampaggio e soffiaggio, l'aggiunta di un dosaggio convenzionale di toner ha successivamente permesso di eliminare le residue tracce di colorazione, e di ottenere quindi, come visibile in figura 9.2, un prodotto assolutamente equivalente ad uno commerciale.



Figura 9.2: prima bottiglia prodotta con EG di seconda generazione.

Bibliografia

- [1] Langeveld H., Sanders J., Meeusen M., *The Biobased Economy: Biofuels, Materials and Chemicals in the Post-oil Era*, **2012** Earthscan.
- [2] EuropaBio and ESAB, **2008**
<http://www.bio-economy.net/index.html>
- [3] OECD, *The bioeconomy to 2030: designing a policy agenda*, **2009**
<http://www.oecd.org/futures/long-termtechnologicalsocietalchallenges/thebioeconomyto2030designingapolicyagenda.htm>
- [4] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics*, **2012**
<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf>
- [5] Hermann B., Blok K., Patel M., *Producing bio-based bulk chemicals using industrial biotechnology saves energy and combats climate change*, **2007** Env. Sci. Tec., 41 (22): 7915.
- [6] Buttazzoni M., *Remove from marked Records GHG emission reductions with industrial biotechnology: assessing the opportunities*, **2009** CabDirect
http://assets.panda.org/downloads/wwf_biotech_technical_report.pdf
- [7] Kamm B., Gruber P.R., Kamm M., *Biorefineries - Industrial Processes and Products*, **2006** Wiley.
- [8] BOKU, *Network for Bioconversion of Renewables*, University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna
<http://www.boku.ac.at/en/wissenschaftliche-initiativen/boku-network-for-bioconversion-of-renewables/>
- [9] Carole T., Pellegrino J., Paste M., *Opportunities in the industrial biobased products industry*, **2004** Biotec. Fuels Chem., 113-116: 87.
- [10] Festel G., Detzel C., Maas R., *Industrial biotechnology -- Markets and industry structure*, **2011** J. Comm. Biotec., 18 (1): 11.
- [11] Mandl M., *Status of green biorefining in Europe*, **2010** Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 4: 268.
- [12] Albercht J., Carrez D., Cunningham P., Daroda L., Mancina R., *The knowledge Based Bio-Economy (KBBE) in Europe: Achievements and Challenges*, **2010** Clever Consult
<http://www.kbbe2010.be/en//kbbe2010/programme/kbbe-report>
- [13] Higson A., *Global Bio-based Chemicals Market Activity - Overview Spreadsheet*, **2012** NNFFCC
<http://www.nnfcc.co.uk/tools/global-bio-based-chemicals-market-activity-overview-spreadsheet>
- [14] Star Colibri project, *Deliverable 2.1 Background information and biorefinery status, potential and sustainability*, **2010**
<http://www.star-colibri.eu/files/files/Deliverables/D2.1-Report-19-04-2010.pdf>
- [15] IEA Bioenergy, *Task 42 Biorefinery*, **2009**
http://www.biorefinery.nl/fileadmin/biorefinery/docs/Brochure_Totaal_definitief_HR_opt.pdf
- [16] Brown A., *Biorefineries: adding values to the sustainable utilisation of biomass*, **2009** IEA Bioenergy
<http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Booklet.pdf>
- [17] Cherubini F., Jungmeier G., Wellisch M., Willke T., Skiadas I., van Ree R., de Jong E., *Toward a common classification approach for biorefinery system*, **2009** Biof. bioprod. Bioref. 3 (5): 534.
- [18] Brown A., *Biorefineries: adding values to the sustainable utilization of biomass*, **2009** IEA Bioenergy
<http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Booklet.pdf>
- [19] Katzen, *Challenges of Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass*, presentation on-line.
- [20] Barta K., Ford P., *Catalytic conversion of nonfood woody biomass solids to organic liquids*, **2014** Acc. Chem. Res., 47 (5): 1503.
- [21] Gallezot P., *Catalytic conversion of biomass: Challenges and issues*, **2008** ChemSusChem, 1 (8-9): 734.
- [22] Rinaldi R., Schüth F., *Design of solid catalysts for the conversion of biomass*, **2009** Energy and Environmental Science, 2 (6): 610.
- [23] Corma Canos A., Iborra S., Velty A., *Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals*, **2007** Chem. Rev., 107 (7): 2411.
- [24] Alonso D., Bond J., Dumesic J., *Catalytic conversion of biomass to biofuels*, **2010** Green Chem., 12 (9): 1493.
- [25] Tuck C., Pérez E., Horváth I., Sheldon R., Poliakoff M., *Valorization of biomass: Deriving more value from waste*, **2012** Science, 337 (6095): 695.

- [26] Petrus L., Noordermeer M., *Biomass to biofuels, a chemical perspective*, **2006** Green Chem., 8 (10): 861.
- [27] khuysen B., *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals*, **2010** Chem. Rev., 110 (6): 3552.
- [28] Zakzeski J., Bruijninx P., Jongerius A., WecCalvo-Flores F., Dobado J., *Lignin as renewable raw material*, **2010** ChemSusChem, 3 (11): 1227.
- [29] Geilen F., Engendahl B., Harwardt A., Marquardt W., Klankermayer J., Leitner W., *Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System*, **2010** Angewandte Chemie, 122 (32): 5642.
- [30] Duarte L., Silva-Fernandes T., Carvalheiro F., Gírio F., *Dilute Acid Hydrolysis of Wheat Straw Oligosaccharides*, **2009** Appl. Biochem. Biotec., 153: 116.
- [31] Garrote G., Dominguez H., Parajo J., *Generation of xylose solution from Eucalyptus globulus wood by autohydrolysis-posthydrolysis processes: posthydrolysis kinetics*, **2001** Biores. Tec., 79: 155.
- [32] Zhuang J., Liu Y., Wu Z., Sun Y., Lin L., *Hydrolysis of wheat straw hemicellulose and detoxification of the hydrolysate for xylitol production*, **2009** BioRes., 4 (2): 674.
- [33] Heikkilä H., *Process for the production of xylose*, **2002**, Patent: WO 02/088154 A1.
- [34] Carvalho W., Batista M., Canilha L., Santos J., Converti A., Silva S., *Sugarcane bagasse hydrolysis with phosphoric and sulfuric acids and hydrolysate detoxification for xylitol production*, **2004** J. Chem. Tec. Biotec., 79: 1308.
- [35] Chemrec, *CHEMREC gasification technology – turns pulp and paper mills into biorafineries* <http://www.chemrec.se>
- [36] Huber G., *Breaking the chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries*, **2008** Nat. Sc Found <http://www.ecs.umass.edu/biofuels/Images/Roadmap2-08.pdf>
- [37] Ineosbio, **2011** <http://www.ineos.com/businesses/ineos-bio/technology/>
- [38] Bauer A., Leonhartsberger Ch., Lyson D., Hopfner-Sixt K., Bodiroza V., Amon B., Amon T., *Biogas as a renewable energy source within sustainable biofuels based biorefinery concepts*, 2008 CHISA - 18th Int. Cong. Chem. Proc. Eng.
- [39] Defra, *Anaerobic Digestion - Strategy and Action Plan*, **2009** <http://www.organics-recycling.org.uk/uploads/category1062/pb13541-anaerobic-digestion-strategy110614.pdf>
- [40] Bakker R., *Financieel-economische Asüecten van Biobrandstofproductie – Descktopstudie naar de involved van co-productivie van bio-based producten op de financiele haalbaarheid van biobrandstoffen*, **2010** WUR Food and Biobased Research, rapport 1175.
- [41] Frost & Sullivan, *Advances in Fermentation Technology – An Industry Overview*, **2011** <http://www.frost.com/prod/servlet/report-brochure.pag?id=D2B2-01-00-00-00>
- [42] Rasmussen H., Sørensen H., Meyer A., *Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms*, **2014** Carbohydrate Research, 385: 45.
- [43] EuropaBio, *Building a Bio-based economy for Europe 2020*, **2011** <http://www.bio-economy.net/reports/files/building-a-bio-based-economy-for-Europe-in-2020.pdf>
- [44] Vlachos D., Chen J., Gorte J., Huber G., Tsapatsis M., *Catalysis Center for Energy Innovation for Biomass Processing: research Strategies and Goals*, **2010** Catal Lett, 140: 77.
- [45] Taylor D., Smith M., Robert P., Mietkowskie E., Weselake R., *Plant systems – Metabolic engineering of higher plants to produce bio-industrial oils*, **2011** Comprehensive Biotechnology, Second Edition, 4: 67.
- [46] FAO – Trade and Markets Divisions, *Oilseeds market summary*, **2013** http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Oilcrops/Documents/Food_outlook_oilseeds/Food_Outlook_June_13.pdf
- [47] Quinzler D., Mecking S., *Linear semicrystalline polyesters from fatty acids by complete feedstock molecule utilization*, **2010** Angew. Chem. Int. Ed., 49: 4306.
- [48] Meireles B., Pereira V., *Synthesis of bio-additives: Transesterification of ethyl acetate with glycerol using homogeneous or heterogeneous acid catalysts*, **2013** J. Braz. Chem. Soc., 24 (1): 17.
- [49] Wijffels R., Barbosa M., Eppink M., *Microalgae for the production of bulk chemicals and biofuels*, **2010** Biof., Bioprod. Bioref., 4: 287.
- [50] Zhu L., Hiltunen E., Antila E., Zhong J., Yuan Z., Wang Z., *Microalgal biofuels: Flexible bioenergies for sustainable development*, **2013** Ren. Sust. En. Rev., 30: 1035.
- [51] Wijffels R., Barbosa M., *An outlook on microalgal biofuels*, **2010** Science, 329: 796.

- [52] Norsker N., Barbosa M., Vermue M., Wijffels R., *Microalgal production-a close look at the economics*, **2011** Biotec. Adv., 29: 24.
- [53] Holladay J., Bozzel J., White J. Johnson D., *Top Value-Added Chemicals from Biomass, Volume II - Results of screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, **2007** Pacif. Northwest Nat. Lab. <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/pnnl-16983.pdf>
- [54] Hatakeyama H., Hatakeyama T., *Lignin structure, properties and applications*, **2010** Adv. Pol. Sci., 232: 1.
- [55] Lebo S., Gargulak J., McNally T., Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, **2001**
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.12090714120914.a01.pub2/abstract;jsessionid=496F12FDB690EE05F597CD8F9389F5D5.f04t04>
- [56] Sathitsuksanoh N., Holtman K., Yelle D., Morgan T., Stavila V., Pelton J., Blanch H., Simmons B., George A., *Lignin fate and characterization during ionic liquid biomass pretreatment for renewable chemicals and fuels production*, **2014** Green Chem., 16 (3): 1236.
- [57] Zakzeski J., Bruijninx P., Jongerius A., Weckhuysen B., *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals*, **2010** Chem. Rev., 110 (6): 3552.
- [58] Gosselink R., *Lignin is a renewable aromatic resource for the chemical industry*, **2011** Ph.D. Thesis, Wageningen University.
<http://edepot.wur.nl/186285>
- [59] Werpy T., Petersen G., *Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume 1 Results of screening for Potential Candidates from Sugar and Synthesis Gas*, **2004** Pacific Northwest National Laboratory, National Renewable Energy Laboratory
<http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>
- [60] Youngquist W., *Geodesinies: The Inevitable Control of Earth Resources over Nations and Individuals*, **1997** Nat. Book Comp.
- [61] Pfeiffer D., *The dirty truth about biofuels*, **2005**
http://www.oilcrash.com/articles/pf_bio.htm
- [62] Kinver M., *Biofuels look to the next generation*, **2006** Sci. Nat. Rep., BBC News
<http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/5353118.stm>
- [63] Inderwildi O., King D., *Quo Vadis Biofuels*, **2009** J. Cat. 2 (4): 343.
- [64] Galbe M., Wallberg O., Zacchi G., *Cellulosic Bioethanol Production, Separation and Purification Technologies in Biorefineries*, **2013** John Wiley and Sons, 487.
- [65] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2013*, **2013**
<http://www.iea.org/Textbase/npsum/WEO2013SUM.pdf>
- [66] Malveda M., Yokose K., *Biodegradable Polymers*, **2012** HIS Chemical
<http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/580.0280>
- [67] Shen L., Haufe J., Patel M., *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*, **2009** Universiteit Utrecht
http://www.plastice.org/fileadmin/files/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf
- [68] Helmut Kaiser Consultancy, *Bioplastics Market Worldwide 2010/11-2015-2020-2025*, **2013**
<http://www.hkc22.com/bioplastics.html>
- [69] Zhang M., Yu Y., *Dehydration of Ethanol to Ethylene*, **2013** Ind. Eng. Chem. Res., 52: 9505.
- [70] Eramo M., *Global Ethylene Market - Outlook: Low Cost*, **2013** HIS Chemical
http://media.corporate-ir.net/media_files/IROL/11/110877/05_Global_Ethylene_Market_Outlook_Eramo.pdf
- [71] Fiber2Fashion, *Ethylene Highlights from 01-15, Apr 2014*, **2014**
<http://www.fibre2fashion.com/textile-market-watch/ethylene-price-trends-industry-reports.asp>
- [72] Biopact, *The bioeconomy at work: Solvay to produce green PVC from sugarcane ethanol*, **2007**
<http://news.mongabay.com/bioenergy/2007/12/bioeconomy-at-work-solvay-to-produce.html>
- [73] Smithers Pira, *Briefing: The Latest Innovations in Packaging*, **2014**
<https://www.smitherspira.com/market-reports/briefing-the-latest-innovations-in-packaging.aspx>
- [74] CSR Press Release, *The Coca-Cola Company Introduces Innovative Bottle Made From Renewable, Recyclable, Plant-Based Plastic*, **2009**
http://www.csrwire.com/press_releases/22460-The-Coca-Cola-Company-Introduces-Innovative-Bottle-Made-From-Renewable-Recyclable-Plant-Based-Plastic
- [75] Coca-Cola Releases, *The Coca-Cola Company Announces Partnerships to Develop Commercial Solutions for Plastic Bottle Made Entirely From Plants*, **2011**
http://www.thecoca-colacompany.com/dynamic/press_center/2011/12/plantbottle-partnerships.html

- [76] Danone, Volvic's "Green bottle" will be made from 20% sugarcane waste, **2010**
<http://www.danone.co.uk/News/Media/volvic-Greener-Bottle.aspx>
- [77] Bio-Based News, Teijin to Launch Bio-derived PET Fiber in 2012, **2010**
<http://bio-based.eu/news/teijin-to-launch-bio-derived-pet-fiber-in-2012/>
- [78] Toyota-Usa Newsroom, TMC to Use Bio-PET 'Ecological Plastic' in Vehicle Interiors, **2010**
http://pressroom.toyota.com/article_display.cfm?article_id=2107
- [79] Chemtex News, Chemtex Awarded Ethanol to Ethylene Project in Taiwan, ROC, **2010**
<http://www.chemtex.com/en/media/news?news=12>
- [80] Cefic AISBL - European Chemical Industry Council, Guidelines for the Handling and Distribution of Propylene Glycol USP/EP (Pharmaceutical Grade), **2013**, Revision 2.2
http://www.propylene-glycol.com/uploads/GuidelinesUSP_2013_UK_HR.pdf
- [81] Cefic, PG Propylene glycol web side,
<http://www.propylene-glycol.com/propylene-glycol-ups-ep-pharmaceutical-grade>.
- [82] McKay T., The Truth and Fiction about Propylene Glycol, **2009** Naturally Curly.com
<http://www.naturallycurly.com/curlreading/curl-products/curlchemist-the-truth-and-fiction-about-propylene-glycol/>
- [83] Sherman C., Propylene Glycol: The Good, the Bad and the Alternatives, **2008** Natural News
http://www.naturalnews.com/023138_propylene_glycol_products_natural.html
- [84] Biodiesel magazine, Report: glycerol market expected to reach \$2.1 billion in 2018, **2013**
<http://www.biodieselmagazine.com/articles/9004/report-glycerol-market-expected-to-reach-2-1-billion-in-2018>
- [85] Johnson D., Taconi K., The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production, **2007** Env. Progr., 26 (4): 338.
- [86] Wong C., Huang C., Chen W., Chang J., Converting crude glycerol to 1,3-propandiol using resting and immobilized *Klebsiella* sp. HE-2 cells, **2011** Biochem. Eng. J., 58–59: 177.
- [87] ChemSystem, Glycerin conversion to propylene glycol, **2013** Nexant
<http://tutr2.com/tut/252196>
- [88] Marshall A., Haverkamp R., Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol-water solutions in a PEM electrolysis cell, **2008** Int. J. Hydr. En., 33 (17): 4649.
- [89] Krauter H., Willke T., Vorlop K., Production of high amounts of 3-hydroxypropionaldehyde from glycerol by *Lactobacillus reuteri* with strongly increased biocatalyst lifetime and productivity, **2011** New Biotech., 29 (2): 211.
- [90] Wilkens E., Ringerl A., Horting D., Willke T., Vorlop K., High-level production of 1,3-propanediol from crude glycerol by *Clostridium Butyricum* AKR102a, **2012** Applied Microbiology and Biotechnology, 93(3): 1057.
- [91] Yazdani S., Gonzalez R., Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry, **2007** Curr. Op. Biotech., 18 (3): 213.
- [92] Garcia V., Pääkkilä J., Ojamo H., Muurinen E., Challenges in biobutanol production: How to improve efficiency, **2011** Ren. Sust. En. Rev., 15 (2): 964.
- [93] Antoni D., Zverlov V., Schwarz W., Biofuels from Microbes, **2007** Applied Microbiology and Biotechnology 77 (1): 23.
- [94] Atsumi S., Hanai T., Liao J., Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels, **2008** Nature 451: 86.
- [95] Bozzell J., Peterson G., Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – U.S. Department of Energy's "Top 10" revisited, **2010** Green Chem., 12 (4): 539.
- [96] Werpy T., Petersen G., Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume 1 Results of screening for Potential Candidates from Sugar and Synthesis Gas, **2004** Pac. Northwest Nat. Lab., Nat. Ren. En. Lab.
<http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>
- [97] Danisco, Sustainable and Substantiated, **2012**
<http://www.danisco.com/product-range/sweeteners/xiviatm/sustainability/>
- [98] Danisco, Product footprints, **2013**
<http://www.danisco.com/global-food-challenges/sustainability/life-cycle-assessment/product-footprints/>
- [99] Transparency Market Research, Global Sorbitol Market is Expected to Reach USD 3 Billion in 2018, **2013** PR Newswire

<http://www.prnewswire.com/news-releases/global-sorbitol-market-is-expected-to-reach-usd-3-billion-in-2018-transparency-market-research-191646781.html>

- [100] Ahmed M., Khadom A., Kadhum A., *Optimization hydrogenation process of D-glucose to D-sorbitol over Raney nickel catalyst*, **2009** Europ. J. Sci. Res., 30 (2): 294.
- [101] Castoldi M., Câmara L., Aranda D., *Kinetic modeling of sucrose hydrogenation in the production of sorbitol and mannitol with ruthenium and nickel-Raney*, **2009** Cat. React. Kin. Cat. Lett., 98 (1): 83.
- [102] Kusserow B., Schimpf S., Claus P., *Hydrogenation of Glucose to Sorbitol over Nickel and Ruthenium Catalysts*, **2003** Adv. Synth. Cat., 345 (1, 2): 289.
- [103] Akinterinwa O., Khankal P., Cirino P., *Metabolic engineering for production of sugar alcohols*, **2008** Curr. Op. Biotec., 19 (5): 461.
- [104] Anellotech, *Low cost green petrochemicals & fuels from biomass*
<http://www.anellotech.com/index.htm>
- [105] Hagan A., Löffler K., Gillman N., Weihe U., Oertel S., *The Future of Industrial Biorefineries*, **2010** World Economic Forum
http://www3.weforum.org/docs/WEF_FutureIndustrialBiorefineries_Report_2010.pdf
- [106] Hagan A., Löffler K., Gillman N., Weihe U., Oertel S., *The Future of Industrial Biorefineries*, **2010** World Economic Forum
http://www3.weforum.org/docs/WEF_FutureIndustrialBiorefineries_Report_2010.pdf
- [107] PepsiCo, *Press release: PepsiCo Develops World's First 100 Percent Plant-Based, Renewably Sourced PET Bottle*, **2011**
<http://www.pepsico.com/PressRelease/PepsiCo-Develops-Worlds-First-100-Percent-Plant-Based-Renewably-Sourced-PET-Bott03152011.html>
- [108] Patel M., Crank M., Dornburg V., Hermann B., Roes L., Hüsing B., van Overbeek L., Terragni F., Recchia E., *Medium and long-term opportunities and risks of the biotechnological production of bulk chemicals from renewable resources*, **2006** Utrecht University
<http://dspace.library.uu.nl/bitstream/handle/1874/21824/NWS-E-2006-146.pdf?sequence=1>
- [109] *Impianto di bioetanolo di Beta Renewables*
<http://www.betarenewables.com/photogallery/6/crescentino-plant-gallery>
- [110] ICIS, *Ethylene glycol Prices, markets & analysis*, **2014**
http://www.icis.com/chemicals/ethylene-glycol/#?tab=tbc-tab2&_suid=140022791153208332959861258902
- [111] Bozell J., Petersen G., *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited*, **2010** Green Chem., 12 (4): 525.
- [112] Werpy T., Petersen G., *Top value added chemicals from biomass: results of screening for potential candidates from sugar and syngas*, **2004** U.S.D Energy.
- [113] Mäkinen K., *Biochemical Principles of the Use of Xylitol in Medicine and Nutrition with Special Consideration of Dental Aspects*, **1979** Mol. Nutrition e food Res., 23 (3): 355.
- [114] Gare F., *The Sweet Miracle of Xylitol: The All-Natural Sugar Substitute Approved by the FDA As a Food Additive*, **2003** Basic Health publication.
- [115] Peldyak J., *Sweet Smart Xylitol*, **1996** Adv. Develop.
- [116] Van Gorp K., Boermana E., Cavenaghi C., Berbena P., *Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production*, **1999** Cat. Today, 52 (2): 349.
- [117] Sharma A., *Production of xylitol by catalytic hydrogenation of xylose*, **2014** The Pharma Innov. J., 2 (12): 2277.
- [118] Gallezot P., Nicolaus N., Flèche G., Fuertes P., Perrard A., *Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor*, **1998** J. Cat., 180 (1): 51.
- [119] Parajo J., Dominguez H., Dominguez J., *Biotechnological production of xylitol. Part 1: Interest of xylitol and fundamentals of its biosynthesis*, **1998** Biores. Tec., 65 (3): 191.
- [120] Ravella S., Gallagher J., Fish S., Prakasham R., *Overview on Commercial Production of Xylitol, Economic Analysis and Market Trends*, **2012** Spring.
- [121] Prakasham R., Screenivas Rao R., Hobbs P., *Current trends in biotechnological production of xylitol and future prospects*, **2009** Academia.edu, 3 (1): 8.
- [122] Ravella R., Gallagher J., Fish S., Prakasham R., *Overview on commercial production of xylitol, economic analysis and market trends*, **2012** D-Xylitol, 291.
- [123] Mikkola J., Sjöholm R., Salmi T., Mäki-Arvela P., *Xylose hydrogenation: kinetic and NMR studies of the reaction mechanisms*, **1999** Catalysis Today, 48: 73.
- [124] International Starch Institute, *Sorbitol and other polyols*

<http://www.starch.dk/isi/glucose/sorbitol.asp>

- [125] Ipatieff V., *Combined action of catalysts*, **1912** Ber. Dtsch. chem. Ges., 45: 3205.
- [126] Ipatieff V., *Catalytic reactions at high temperatures and pressures*, **1912** Ber. Dtsch. chem. Ges., 45: 3218.
- [127] Ipatieff V., Zvyagin B., *Precipitation of metals from the aqueous solutions of their salts by hydrogen at elevated temperatures and pressures*, **1912** Ber. Dtsch. chem. Ges., 45: 3226.
- [128] Lautenschlaeger L., *A process for the hydrogenation of polyoxy*, **1927** DE Patent 541362 C.
- [129] Larcher A., *Process of Producing Polyhydroxy Alcohols*, **1934** U.S. Patent 1963999 A.
- [130] Kasehagen L., *Hydrogenation of monosaccharides*, **1952** U.S. Patent 2749371 A.
- [131] Brandner J., *Production of mannitol and sorbitol by hydrogenating sugars under neutral, then alkaline and finally acidic conditions*, **1962** U.S. Patent 3329729 A.
- [132] Capik R., *Nickel phosphate-promoted supported nickel catalyst*, **1968** U.S. Patent 3538019 A.
- [133] Sargent D., *Catalytic hydrogenation*, **1955** U.S. Patent 2983734 A.
- [134] Kasehagen L., *Hydrogenation of carbohydrates*, **1958** U.S. Patent 2968680 A.
- [135] Abdel Akher M., Ghali J., Raouf M., Roushdi M., *Factors Affecting the Catalytic Hydrogenation of D-Glucose. Part I. Effect of Type of Catalyst and Concentrations of both Glucose and Catalyst*, **1974** Starch - Stärke, 26 (9): 307.
- [136] Shimazu K., *Raney catalyst, process for producing it and process for producing a sugar-alcohol using the same*, **1995** U.S. Patent 6414201 B1.
- [137] Li Hu., Li He., Deng J., *Glucose hydrogenation over Ni-B/SiO₂ amorphous alloy catalyst and the promoting effect of metal dopants*, **2002** Cat. Today, 74 (1): 53.
- [138] Schimpf S., Louis C., Claus P., *Ni/SiO₂ catalysts prepared with ethylenediamine nickel precursors: Influence of the pretreatment on the catalytic properties in glucose hydrogenation*, **2007** Appl. Cat. A: Gen., 318: 45.
- [139] Geyer R., Kraak P., Pachulski A., Schödel R., *New Catalysts for the Hydrogenation of Glucose to Sorbitol*, **2012** Chem. Ing. Tec., 84 (4): 513.
- [140] Darsow G., *Process for the preparation of epimer-free sugar alcohols from the group consisting of xylitol, sorbitol (D-glucitol), 4-O-β-D-galactopyranosyl-D-glucitol and 4-O-α-D-glucopyranosyl-D-sorbitol*, **1989** U.S. Patent 5162517 A.
- [141] Darsow G., *Process for the hydrogenation of sugars*, **1994** U.S. Patent 5641872 A.
- [142] Darsow G., *Process for the hydrogenation of sugars*, **1997** U.S. Patent 6124443 A.
- [143] Struis R., Schildhauer T., Czekaj I., Janousch M., Biollaz S., Ludwig C., *Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass: A TPO/XPS/XAS study*, **2009** Appl. Cat. A: Gen., 362: 121.
- [144] Mikkola J., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Väyrynen J., *Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol*, **2000** Appl. Cat. A: Gen., 196 (1): 143.
- [145] Funk H., *Recovery of pentoses and hexoses from wood and other material containing hemicellulose and further processing of C5 and C6 components*, **1975** Appl. Pol. Symp., 28: 145.
- [146] Technology transfer network - Hayard summary, *Nickel compounds*, **2000** U.S. Env. Protect. Agency <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/nickel.html>
- [147] Baudel H., Lima N., Knoechelmann A., Abreu C., *Polyols production by catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse hemicelluloses*, **2001** In Proc. 7th Braz. Symp. Chem. Lignins Wood Comp., Belo Horizonte, Brazil, 401.
- [148] Hoffer B., Crezee E., Mooijman P., van Langeveld A., Kapteijn F., Moulijn J., *Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of d-glucose*, **2003** Cat. Today, 79-80: 35.
- [149] Elliott D., *Converting sugars to sugar alcohols by aqueous phase catalytic hydrogenation*, **2002** U.S. Patent 6570043 B2.
- [150] Vanoppen D., *Ruthenium catalysts*, **2009** U.S. Patent 7618917 B2.
- [151] Baudel H., Abreu C., Zaror C., *Xylitol production via catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse dissolving pulp liquid effluents over Ru/C catalyst*, **2005** J. Chem. Tec. Biotec., 80 (2): 230.
- [152] Maris E., Ketchie W., Oleshko V., Davis R., *Metal Particle Growth during Glucose Hydrogenation over Ru/SiO₂ Evaluated by X-ray Absorption Spectroscopy and Electron Microscopy*, **2006** J. Phys. Chem. B, 110 (15): 7869.
- [153] Boyers G., *Hydrogenation of mono-and disaccharides to polyols*, **1956** U.S. Patent 2868847 A.

- [154] Hoffer B., Crezee E., Devred F., Mooijman P., Sloof W., Kooyman P., van Langeveld A., Kapteijn F., Moulijn J., *The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol*, **2003** Appl. Cat. A: Gen., 253 (2): 437.
- [155] Shrotri A., Kobayashi H., Tanksale A., Fukuoka A., Beltramini J., *Transfer hydrogenation of cellulose-based oligomers over carbon-supported ruthenium catalyst in a fixed-bed reactor*, **2014** Chem.CatChem, (6) 5: 1349.
- [156] Fukuoka A., *Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis*, **2011** 242nd ACS National Meeting and Exposition, Denver, United States.
- [157] Sifontes H., Oladele O., Kordás K., Eränen K., Mikkola J., Murzin D., Salmi T., *Sugar hydrogenation over a Ru/C catalyst*, **2011** J. Chem. Tec. Biotec., 86 (5): 658.
- [158] Mishra D., Dabbawala A., Hwang J., *Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol*, **2013** J. of Molecular Catalysis, 376: 63.
- [159] Jae J., Tompsett G., Foster A., Hammond K., Auerbach S., Lobo R., Huber G., *Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion*, **2011** J. Cat., 279 (2): 257.
- [160] Taarning E., Osmundsen C., Yang X., Voss B., Andersena S., Christensen C., *Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals*, **2011** En. Env. Sci., 4 (3): 793.
- [161] Jin-Woong K., *Method for preparing sugar alcohols by catalytic hydrogenation of sugars*, **2005** WO Patent 2005021475 A1.
- [162] Arena B., *Deactivation of ruthenium catalysts in continuous glucose hydrogenation*, **1992** Appl. Cat. A: Gen., 87 (2): 219.
- [163] Lepper H., *Process for the continuous preparation of polyhydric alcohols*, **1981** U.S. Patent 4520211 A.
- [164] Kilpio T., Aho A., Murzin D., Salmi T., *Experimental and modeling study of catalytic hydrogenation of glucose to sorbitol in a continuously operating packed bed reactor*, **2013** Ind. Eng. Chem. Res., 52 (23): 7690.
- [165] Jiang Z., Wu P., *Pseudo-steady state method on study of xylose hydrogenation in a trickle-bed reactor*, **1998** Cat. Today 44 (1): 351.
- [166] Mikkola J., Salmi T., Sjöholm R., *Modelling of kinetics and mass transfer in the hydrogenation of xylose over Raney nickel catalyst*, **1999** J. Chem. Tec. Biotec., 74 (7): 655.
- [167] Mishra D., Lee J., Chang J., Hwang J., *Liquid phase hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over the catalyst (Ru/NiO-TiO₂) of ruthenium on a NiO-modified TiO₂ support*, **2012** Cat. Today, 185 (1): 104.
- [168] Yadav M., Mishra D., Hwang J., *Catalytic hydrogenation of xylose to xylitol using ruthenium catalyst on NiO modified TiO₂ support*, **2012** Appl. Cat. A: Gen., 425: 110.
- [169] Mikkola J., Salmi T., Sjöholm R., *Effects of solvent polarity on the hydrogenation of xylose*, **2001** J. Chem. Tec. Biotec., 76: 90.
- [170] Mikkola J., Salmi T., *In-situ ultrasonic catalyst rejuvenation in three-phase hydrogenation of xylose*, **1999** Chem. Eng. Sci., 54 (10): 1583.
- [171] Mikkola J., Salmi T., *Three-phase catalytic hydrogenation of xylose to xylitol - prolonging the catalyst activity by means of on line ultrasonic treatment*, **2001** Cat. today 64: 271.
- [172] Kruse W., *Homogeneous hydrogenation of saccharides using ruthenium triphenyl phosphine complex*, **1973** U.S. Patent 3935284 A.
- [173] Kolarić S., Šunjić V., *Comparative study of homogeneous hydrogenation of d-glucose and d-mannose catalyzed by water soluble [Ru(tri(m-sulfophenyl) phosphine)] complex*, **1996** J. Mol. Cat. A: Chem., 110 (3): 189.
- [174] Dhepe P., Fukuoka A., *Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis*, **2008** ChemSusChem., 1 (12): 969.
- [175] Yabushita M., Kobayashi H., Fukuoka A., *Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals*, **2014** Appl. Cat. B: Env., 145: 1.
- [176] Kusema B., Faba L., Kumar N., Mäki-Arvela P., Díaz E., Ordóñez S., Salmi T., Murzin D., *Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst*, **2012** Cat. Today, 196: 26.
- [177] Capik R., *Preparation of polyhydric alcohols from carbohydrates*, **1968** U.S. Patent 3670035 A.
- [178] Kobayashi H., Ohta H., Fukuoka A., *Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis*, **2012** Cat. Sci. Tec., 2: 869.
- [179] Zhang J., Wu S., Li B., Zhang H., *Direct conversion of cellobiose into sorbitol and catalyst deactivation mechanism*, **2012** Catalysis Communications, 29: 180.

- [180] Kuusisto J., Mikkola J., Sparv M., Warna J., Heikkilä H., Perala P., Vayrynen J., Salmi T., *Hydrogenation of Lactose over Sponge Nickel Catalysts Kinetics and Modeling*, **2006** Ind. Eng. Res., 45: 5900.
- [181] Mishra D., Hwang J., *Selective hydrogenation of D-mannose to D-mannitol using NiO-modified TiO₂ (NiO-TiO₂) supported ruthenium catalyst*, **2012** Appl. Cat. A: Gen. 453: 13.
- [182] Sifontes V., Rivero D., Wärnå J., Mikkola J., Salmi T., *Sugar Hydrogenation Over Supported Ru/C—Kinetics and Physical Properties*, **2010** Topic in , 53 (15): 1278.
- [183] Maranhão L., Sales F., Pereira J., Abreu C., *Kinetic evaluation of polyol production by three-phase catalytic hydrogenation of saccharides*, **2004** React. Kinet. Catal. Lett., 81 (1): 169.
- [184] Feibelman P., *Partial Dissociation of Water on Ru(0001)*, **2002** Science, 295 (5552): 99.
- [185] Tatarkhanov M., Fomin E., Salmerón M., Andersson K., Ogasawara H., Pettersson L., Nilsson A., Cerdá J., *The structure of mixed H₂O/OH monolayer films on Ru(0001)*, **2008** J. Chem. Phys., 129: 154109.
- [186] Power J., *Hydrogenation of invertible saccharides*, **1938** U.S. Patent 2280975 A.
- [187] Wisniak J., Simon R., *Hydrogenation of Glucose, Fructose, and Their Mixtures*, **1979** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18 (1): 50.
- [188] Kruse W., *Polyhydric alcohol production using ruthenium zeolite catalyst*, **1974** U.S. Patent 3963788 A.
- [189] Andrews M., Klaeren S., *Selective hydrocracking of monosaccharide carbon-carbon single bonds under mild conditions. Ruthenium hydride-catalyzed formation of glycols*, **1989** J. Am. Chem. Soc., 111 (11): 4131.
- [190] Chaudhari R., Ramachandran P., *Three phase slurry reactors*, **1980** AIChE J., 26 (2): 177.
- [191] Ramachandran P., Chaudhari R., *Three-phase catalytic reactors*, **1983** Gordon and Breach Science Publishers.
- [192] Gianetto A., Silveston P., Baldi G., *Multiphase chemical reactors: theory, design, scale up*, **1986** Hemisphere Pub. Corp.
- [193] Degaleesan S., Dudukovic M., *Experimental study of gas induced liquid-flow structures in bubble columns*, **2001** AIChE J., 47: 1913.
- [194] Bouaifi M., Hebrard G., Bastoul D., Roustan M., *A comparative study of gas holdup, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns*, **2001** Chem. Eng. Proc., 40: 97.
- [195] Biardi G., Baldi G., *Three-phase catalytic reactors*, **1999** Cat. Today, 52 (2): 223.
- [196] Satterfield C., *Trickle-Bed Reactors*, **1975** AIChE J., 21: 209.
- [197] Gianetto A., Berruti F., *Modelling of Trickle-Bed Reactors*, In *Chemical Reactor Design and Technology*, **1986** DeLasa H., Ed., Nijhoff Publ.: The Hague, The Netherlands.
- [198] Boodhoo K., Harvey A., *Process Intensification for Green Chem.: Engineering Solutions for Sustainable Chemical Processing*, **2013** Wiley.
- [199] Edvinsson R., Cybulski A., *A comparison between the monolithic reactor and the trickle-bed reactor for liquid-phase hydrogenations*, **1995**, Cat. Today, 24 (1-2): 173.
- [200] Angeli P., Gavrilidis A., *Hydrodynamics of Taylor flow in small channels: A Review*, **2008** J. Mech. Eng. Sc., 222 (5): 737.
- [201] Edvinsson A., Nyström M., Siverström M., Sellin A., Dellve A., Andersson U., Herrmann W., Berglin T., *Development of a monolith-based process for H₂O₂ production: from idea to large-scale implementation*, **2001** Cat. Today 69: 247.
- [202] Al Badran F., Awdry S., Kolaczowski S., *Development of a continuous flow reactor for pharmaceuticals using catalytic monoliths: Pt/C selective oxidation of benzyl alcohol*, **2013** Catalysis Today, 216: 229, fig. pag. 231.
- [203] Salmi T., Mikkola J., Warna J., *Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology*, **2010** CRC Press - Chemical Industries.
- [204] Al-Dahhan M., Larachi F., Dudukovic M., Laurent A., *High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review* **1997** Ind. Eng. Chem. Res., 36: 3292.
- [205] Meyers R., *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 2nd ed. **1996** McGraw-Hill.
- [206] Trambouze P., *Engineering of Hydrotreating Processes. In Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*, **1993** De Lasa, H. I., Dogu, G., Ravella A., Eds., NATO Advanced Study Institute Series E, Plenum: New York, 425.
- [207] Euzen J., Trambouze P., Wauquier J., *Methodology for the Scale-up of Chemical Processes (Méthodologie pour l'extrapolation des procédés chimiques)*, **1993** Publications de l'Institut Français du Pétrole; Éditions Technip Institute of French Studies: New York.

- [208] Germain A., L'Homme G., Lefebvre A., *The Trickle Flow and Bubble Flow Reactors in Chemical Processing. In Chemical Engineering of Gas-Liquid-Solid Catalyst Reactions*, **1979** L'Homme, G. A., Ed.; CEBEDOC: Liege, Belgium, 265.
- [209] Gianetto A., Specchia V., *Trickle-Bed Reactors: State of Art and Perspectives*, **1992** Chem. Eng. Sci., 47: 3197.
- [210] Belhaj M., *Design, Analysis and Modeling of an Enzymatic Oxidation Three-Phase Reactor Using Immobilized Enzymes* (Conception, Analyse et Mode'lisat ion d'un Re'acteur d'Oxydation Enzymatique Triphase a' Enzymes Immobilise'es), **1984** Ph.D. Thesis, Universite' de Technologie de Compiegne.
- [211] Diks R., Ottengraf S., *Verification of a Simplified Model for Removal of Dichloromethane from Waste Gases Using a Biological Trickling Filter*, **1991** Bioproc. Eng., 6: 131.
- [212] Chen S. Chuang K., *Simultaneous Methanol Removal and Destruction from Wastewater in a Trickle-Bed Reactor* **1992** Can. J. Chem. Eng., 70: 727.
- [213] Goto S., Smith J., *Trickle-Bed Reactor Performance*, **1975** AIChE J., 21: 706.
- [214] Levec J., Smith J., *Oxidation of Acetic Acid Solutions in a Trickle-Bed Reactor*, **1976** AIChE J., 22: 159.
- [215] Mabuchi K., Goto S., *Oxidation of Ethanol in Gas-Liquid Upflow and Downflow Reactors*, **1984** Can. J. Chem. Eng., 62: 865.
- [216] Baldi G., Gianetto A., Sicardi S., Specchia V., Mazzarino I., *Oxidation of Ethyl Alcohol in Trickle-Bed Reactors: Analysis of the Conversion Rate*, **1985** Can. J. Chem. Eng., 63: 62.
- [217] Hartman M., Coughlin R., *Oxidation of SO₂ in Trickle-Bed Packed with Carbon*, **1971** Chem. Eng. Sci., 27: 867.
- [218] Mata A., Smith J., *Oxidation of Sulfur Oxide in Trickle- Bed Reactor*, **1981** Chem. Eng. J., 22: 229.
- [219] Haure P., Hudgins, R., Silveston P., *Steady-State Models for SO₂ Oxidation in Trickle-Bed Reactors*, **1990** Chem. Eng. J., 43: 121.
- [220] Kiared K., Zoulalian A., *Study and Modeling of Catalytic Sulfur Dioxide Oxidation in Verlifex Three-Phase Reactor*, **1992** Chem. Eng. Sci., 47: 3705.
- [221] Tahraoui K., *Hydrodynamics, Mass Transfer, Implementation and Modeling of a Catalytic Reaction in a Three-Phase Verlifex Reactor Equipped with a Jet Venturi* (Hydrodynamique, Transferts de Matiere, Mise en Œuvre et Modelisation d'une Reaction Catalytique dans un Reacteur Triphase Verlifex Muni d'un Venturi a jet), **1990** Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [222] Charpentier J., *Recent Progress in Two-Phase Gas-Liquid Mass Transfer in Packed Beds*, **1976** Chem. Eng. J., 11: 161.
- [223] Bailey J., Ollis D., *Biochemical Engineering Fundamentals*, 2nd ed., **1986** McGraw-Hill Book Co.
- [224] Afandizadeh S., Foumeny E., *Design of packed bed reactors: guides to catalyst shape, size, and loading selection*, **2001** Appl. Therm. Eng., 21 (6): 669.
- [225] Harris E., *Improvements in or relating to the filling of granular materials into containers*, **1946** U.K. Patent 606867 A.
- [226] Fukushima S., Kusaka K., *Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow legion in packed column with concurrent downward flow*, **1977** J. Chem. Eng. Japan, 10 (6): 461.
- [227] Talmor E., *Two-phase downflow through catalyst beds. I: Flow maps*, **1977** AIChE J., 22: 868.
- [228] Tosun G., *A study of co-current downflow of nonfoaming gas-liquid systems in packed bed. I: Flow regimes; search for a generalized flow map. II: Pressure drop; search for a correlation*, **1984** Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 23: 79.
- [229] Midoux N., Favier M., Charpentier J., *Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Hold-up Data in Gas-Liquid Downflow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons*, **1976** J. Chem. Eng. Japan, 9: 350.
- [230] Al-Naimi S., Al-Sudani F., Halabia E., *Hydrodynamics and flow regime transition study of trickle bed reactor at elevated temperature and pressure*, **2011** Chem. Eng. Res. Des., 89 (7): 930.
- [231] Van Der Merwe W., *Trickle flow hydrodynamic multiplicity*, **2007** Ph.D. Thesis, University of Pretoria.
- [232] Larachi F., Laurent G., Wild G., Midoux N., *Experimental study of a trickle-bed reactor operating at haigh pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation*, **1991** Chem. Eng. Sci., 46 (5-6): 1233.
- [233] Aydin B., Larachi F., *Trickle bed hydrodynamics and flow regime transition at elevated temperature for a Newtonian and a non-Newtonian liquid*, **2005** Chem. Eng. Sci., 60: 6687.
- [234] Wammes W., Westerterp, K., *The influence of the reactor pressure on the hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed*, **1990** Chem. Eng. Sci., 45 (8): 2247.

- [235] Wammes W., Middelkamp J., Huisman W., De Baas C., Westerterp, K. R. *Hydrodynamics in a Cocurrent Gas- Liquid Trickle Bed at Elevated Pressures*, **1991** AIChE J., 37: 1849.
- [236] Morsi B., Midoux N., Laurent A., Charpentier J., *Hydrodynamics and Interfacial Areas in Downward Cocurrent Gas-Liquid Flow Through Fixed Beds. Influence of the Nature of the Liquid*, **1982** Int. Chem. Eng., 22: 141.
- [237] Holub R., Dudukovic M., Ramachandran P., *A Phenomenological Model of Pressure Drop, Liquid Hold-up and Flow Regime Transition in Gas-Liquid Trickle Flow*, **1992** Chem. Eng. Sci., 47: 2343.
- [238] Holub R., Dudukovic M., Ramachandran P., *Pressure Drop, Liquid Hold-up and Flow Regime Transition in Trickle Flow*, **1993** AIChE J., 39: 302.
- [239] Pinna D., Tronconi E., Tagliabue L., *High interaction regime Lockhart-Martinelli model for pressure drop in trickle-bed reactors*, **2001** AIChE J., 47 (1): 19.
- [240] Ergun S., *Fluid Flow through Packed Columns*, **1952** Chem. Eng. Prog., 48: 89.
- [241] Turpin J., Huntington R., *Prediction of pressure drop for two-phase, two-component cocurrent flow in packed beds*, **1967** AIChE J., 13: 1196.
- [242] Mederos F., Ancheyta J., Chen J., *Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors*, **2009** Appl. Cat. A: Gen., 355 (1): 19.
- [243] Charpentier J., Favier M., *Some liquid holdup experimental data in trickle bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons*, **1975** AIChE J., 21: 1213.
- [244] Lange R., Schubert M., Bauer T., *Liquid holdup in trickle-bed reactors at very low liquid reynolds numbers*, **2005** Ind. Eng. Chem. Res., 44 (16): 6504.
- [245] Al-Dahhan M., Dudukovic M., *Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure*, **1995** Chem. Eng. Sci., 50 (15): 2377.
- [246] Dudukovic M., Mills P., *Catalyst Effectiveness Factors in Trickle-Bed Reactors*, **1978** ACS Symp. Ser., 65: 387.
- [247] Gierman H., *Design of laboratory hydrotreating reactors: Scaling Down of Trickle-flow Reactors*, **1988** Appl. Cat. 43: 277.
- [248] Mary G., Chaouki J., Luck F., *Trickle-bed laboratory reactors for kinetic studies*, **2009** Int.J. Chem. React. Eng., 7.
- [249] Lemcoff N., Cukierman A., Martinez O., *Effectiveness Factor of Partially Wetted Catalyst Particles: Evaluation and Application to the Modeling of Trickle Bed Reactors*, **1988** Cat. Rev. Sci. Eng., 30: 393.
- [250] Moller L., Halken C., Hansen J., Bartholdy J., *Liquid and gas distribution in trickle-bed reactors*, **1996** Ind. Eng. Chem. Res., 35: 926.
- [251] Chu C., Ng K., *Flow in packed tubes with a small tube to diameter ratio*, **1989** AIChE J., 35: 148.
- [252] Goosens E., Donker R., Van Den Brink F., *Reactor runaway in pyrolysis gasoline hydrogenation*, **1997** Proc. 1st Int. Symp. Hydrotreatment Hydrocracking of oil fractions, Belgium.
- [253] Jaffe S., *Hot Spot Simulation in Commercial Hydrogenation Processes*, **1976** Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 15 (3): 410.
- [254] Barkeley C., Gambhir B., *Stability of trickle-bed reactors*, **1984** ACS Symp. Ser., 237: 31.
- [255] McManus R., Funk G., Harold M., Ng K., *Experimental study of reaction in trickle-bed reactors with liquid maldistribution*, **1993** Ind. Eng. Chem. Res., 32: 570.
- [256] Hanika J., Sporka K., Ruzicka V., Pistek R., *Dynamic behavior of an adiabatic trickle-bed reactor*, **1977** Chem. Eng. Sci., 32: 525.
- [257] Hanika J., *Safe operation and control of trickle-bed reactor*, **1999** Chem. Eng. Sci., 54: 4653.
- [258] Satterfield C., Ozel F., *Direct solid-catalyzed reaction of a vapor in an apparently completely wetted trickle bed reactor*, **1973** AIChE J., 19: 1259.
- [259] Ravindra P., Rao D., Rao M., *Liquid flow texture in trickle-bed reactors: An experimental study*, **1997** Ind. Eng. Chem. Res., 36: 5133.
- [260] Jiang Y., Khadilkar M., Al-Dahhan M., Dudukovic M., *Two-phase flow distribution in 2D trickle-bed reactors*, **1999** Chem. Eng. Sci., 54: 2409.
- [261] Moller L., Halken C., Hansen J., Bartholdy J., *Liquid and gas distribution in trickle-bed reactors*, **1996** Ind. Eng. Chem. Res., 35: 926.
- [262] Lutran P., Ng K., Delikat E., *Liquid Distribution in Trickle Beds. An Experimental Study Using Computer-Assisted Tomography*, **1991** Ind. Eng. Chem. Res., 30: 1270.
- [263] Martinez O., Cassanello M., Cukierman A., *Three-Phase Fixed Bed Catalytic Reactors: Application to Hydrotreatment Processes*, **1994** Trends Chem. Eng., 2: 393.

- [264] Koros R., *Catalyst Utilization in Mixed-Phase Fixed Bed Reactors*, **1976** European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Heidelberg, Germany.
- [265] Van Klinken J., Van Dongen R., *Catalyst Dilution for Improved Performance of Laboratory Trickle-Flow Reactors*, **1980** Chem. Eng. Sci., 35: 59.
- [266] Sie S., *Scale Effects in Laboratory and Pilot-Plant Reactors for Trickle-Flow Processes*, **1991** Rev. Znst. Fr. Pet., 46: 4.
- [267] Al-Dahhan M., Dudukovic M., *Catalyst Wetting Bed Dilution for Improving Catalyst in Laboratory Trickle-Bed Reactors*, **1996** AIChE J., 42 (9): 2594.
- [268] Wu Y., Khadilkar M., Al-Dahhan M., Dudukovic M., *Comparison of Upflow and Downflow Two-Phase Flow Packed-Bed Reactors with and without Fines: Experimental Observations*, **1996** Ind. Eng. Chem. Res., 35: 397.
- [269] Muldowney G., Weiss R., Wolfenbarger J., *Two-phase distributor system for downflow reactors*, **1996** U.S. Patent 5484578.
- [270] Maiti R., Nigam K., *Gas-Liquid Distributors for Trickle-Bed Reactors: A Review*, **2007** Ind. Eng. Chem. Res., 46: 6164.
- [271] Larachi F., Laurent A., Wild G., Midoux N., *Pressure Effects on Gas-Liquid Interfacial Areas in Cocurrent Trickle-Flow Reactors*, **1992** Chem. Eng. Sci., 47: 2325.
- [272] Wild G., Larachi F., Charpentier J., *Heat and Mass Transfer in Gas-Liquid-Solid Fixed Bed Reactors. In Heat and Mass Transfer in Porous Media*, **1992** Quintard M., Todorovic M., Eds., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.
- [273] Lara-Marquez A., Larachi F., Wild G., Laurent A., *Mass Transfer Characteristics of Fixed Beds with Cocurrent Upflow and Downflow. A Special Reference to the Effect of Pressure*, **1992** Chem. Eng. Sci., 47: 3485.
- [274] Turek F., Lange R., *Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors at Low Reynolds Number*, **1981** Chem. Eng. Sci., 36: 569.
- [275] Rao V., Drinkenburg A., *Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Gas-Liquid Downflow*, **1985** AIChE J., 31: 1059.
- [276] Levec J., Lakota A., *Liquid-Solid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Downward Two-Phase Flow. In Heat and Mass Transfer in Porous Media*, **1992** Quintard M., Todorovic M., Eds., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.
- [277] Sie S., Krishna R., *Process development and scale-up. III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes*, **1998** Rev. Chem. Eng., 14: 203.
- [278] Hickman D., Holbrook M., Mistretta S., Rozeveld S., *Successful scale-up of an industrial trickle bed hydrogenation using laboratory reactor data*, **2013** Ind. Eng. Chem. Res., 52 (44): 15287.
- [279] Shah Y., *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*, **1979** McGraw-Hill: New York.
- [280] Zhukova T., Pisarenko B., Kafarov V., *Modeling and Design of Industrial Reactors with a Stationary Bed of Catalyst and Two-Phase Gas-Liquid Flows: A Review*, **1990** Int. Chem. Eng., 30: 57.
- [281] Kwak B., *Method for preparing sugar alcohols using ruthenium zirconia catalyst*, **2006** Patent: WO 06/093364 A1.
- [282] Wisniak J., Hershkowitz M., Stein S., *Hydrogenation of Xylose over Platinum Group Catalysts*, **1974** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 13 (4): 232.
- [283] Davis M., Davis R., *Fundamentals of chemical reaction engineering*, **2003** McGraw-Hill.
- [284] Aris R., *On shape factors for irregular particles-I. The steady-state problem. Diffusion and reaction*, **1957** Chem. Engng. Sci., 6: 262.
- [285] Hong J., Hecker W., Fletcher T., *Predicting effectiveness factor for m-th order and Langmuir rate equations in spherical coordinates*, **1999** ACS Division of Fuel Chemistry, 44 (4): 1011.
- [286] Ziegler G., Benado A., Rizvi S., *Determination of Mass Diffusivity of Simple Sugars in Water by the Rotating Disk Method* **2006** Journal of Food Science, 52 (2): 501.
- [287] Brahme P., Doraiswamy L., *Modelling of a Slurry Reaction. Hydrogenation of Glucose on Raney Nickel*, **1976** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15 (1): 130.
- [288] Maranhão L., Sales F., Pereira J., Abreu C., *Kinetic evaluation of polyol production by three-phase catalytic hydrogenation of saccharides*, **2004** React. Kinet. Catal. Lett., 81 (1): 169.
- [289] Déchamp N., Gamez A., Perrard A., Gallezot P., *Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor*, **1995** Catalysis Today, 24: 29.
- [290] Wisniak J., Hershkowitz M., Leibowitz R., Stein S., *Hydrogenation of Xylose to Xylitol*, **1974** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 13 (1): 75.

- [291] Crezee E., Hoffer B., Berger R., Makkee M., Kapteijn F., Moulijn J., *Three-phase hydrogenation of d - glucose over a carbon supported ruthenium catalyst—mass transfer and kinetics* **2003** Applied Catalysis A, 251: 1.
- [292] Chen M., Goodman W., *Catalytically active gold on ordered titania supports*, **2008** Chem. Soc. Rev., 37: 1860.
- [293] Perry R., Green D., *Perry's Chemical Engineers' Handbook* - 7th edition, **1997** McGraw-Hill.
- [294] Evelyn K., *Relationship between viscosity and sugar concentration in aqueous sugar solution using the Stokes' Law and Newton's First Law of Motion*, **2010** Science One Program.
- [295] Quintas M., Brandão T., Silva C, Cunha R., *Rheology of supersaturated sucrose solutions*, **2006** J. Food Eng., 77 (4): 844.

Ed eccoci qua, al momento in cui tutto l'elenco delle "cose ancora da fare" è (finalmente) depennato, e per concludere rimangono "solo" i ringraziamenti, fino a questo punto sottovalutati e rimandati all'ultimo perché certamente rapidi e scrivibili in pochi minuti. Però poi si inizia a pensare alle numerose persone con cui si ha avuto a che fare negli anni di dottorato, lavoro in Biochemtex e "trasferte" torinesi e poco a poco la lista si rileva per essere in realtà composta da numerose persone con le quali, chi più chi meno, ho condiviso molteplici esperienze, soddisfazioni e sfide da portare a termine, nonché aperitivi, serate in compagnia e del sano sport (da qualcuno affrontato unicamente con l'idea della cena post-partita!).

A questo punto la mente sta liberamente fluttuando tra ricordi passati, situazioni piacevoli e momenti di difficoltà condivisi con molte delle persone che mi circondano e che mi hanno sempre fornito chi uno stimolo per andare avanti e chi una mano per rialzarmi, ma mi perdonerete, ricadendo un po' nel banale, il primo ringraziamento va assolutamente alla mia famiglia: a mamma e papà che mi hanno costantemente supportato e sopportato, spronandomi sempre a non darmi per vinto.

Ringrazio Claudia per avermi introdotto nel mondo del lavoro credendo in me, per avermi da subito apprezzato e soprattutto consigliato nel momento di intraprendere questa impegnativa, interessante e soddisfacente esperienza di dottorato. Ringrazio Alessandra per avermelo permesso e per essersi dimostrata spesso disponibile quando avevo dubbi o ad assecondare, nel possibile, mie richieste, come acconsentire ai mesi trascorsi nei laboratori Clariant in Germania. Già, i mesi trascorsi nei laboratori Clariant in Germania, a Heufeld, paesino sperduto che addirittura Google traslate, quando lo utilizzai per carpire alcune informazioni principali del contratto (ovviamente in tedesco), lo tradusse come "campo di fieno". Ringrazio Frank, Normen, Iris, Stephan, Stefanie, Melanie, Franziska, Olga e Helmut per essere stati sempre molto disponibili, cordiali e avermi fatto sentire apprezzato, e per avermi insegnato molto sebbene il tempo a disposizione fosse poco.

Ringrazio il Prof. Guido Saracco, mio relatore, per avermi dato la possibilità di svolgere questo dottorato e ringrazio il suo gruppo di lavoro, tra cui, in ordine temporale, Fabio, Nunzio, Samir e Raffaele. Ringrazio Renzo, per avermi seguito nelle prime fasi di questo lavoro di ricerca e, per concludere l'elenco di professori, ringrazio il Prof. Bernardo Ruggeri che sebbene non fosse direttamente coinvolto nel mio percorso di dottorato è sempre stato pronto a risollevarmi con consigli e aneddoti. "Hai presente no, la storia di quello che scappava in motocicletta dalle truppe tedesche..."

Un particolare e sincero ringraziamento va a Marco, che nonostante mi abbia spesso riservato parole taglienti non ho mai visto "mettersi le mani nei capelli". Grazie per essere stato un reale e costante punto di riferimento in questi anni lavorativi, per, a modo tuo, forse, avermi apprezzato e, per appagare un pochino il tuo ego, per aver cercato di farmi da mentore. Spero, almeno in parte, di averti ripagato con l'entusiasmo, l'impegno e la disponibilità che, anche grazie a te, ho cercato di avere in questi anni.

Un profondo ringraziamento va anche a Daniela e Chiara, con cui ho condiviso speranze, vittorie e momentanee sconfitte, sottolineate delle attese per ricevere i risultati delle analisi dei campioni, e al resto del gruppo di lavoro, quali Francesco, Laura, Silvia e Bea.

Ringraziamenti

Marica, sarebbero troppe le cose per cui ringraziarti e non ti farebbe realmente bene che io le ammettessi tutte, quindi, in questa occasione mi limiterò a riconoscere l'impegno che c'è voluto e lo sforzo richiesto per sopportarmi in questi ultimi mesi di scrittura della tesi.

L'elenco di colleghi e amici sarebbe ancora lungo ma tra tutti voglio ringraziare in particolare Armo, Gaia, Gian, Nello, Martina, Alice, Patty, Vanessa, Andrea, Alessia, Albi, Diego, Nicola e, perché no, pure Antonio, per esserci nei momenti extra lavorativi ed essere sempre pronti ad una battuta e a un sorriso.

Ringrazio voi e tutti quelli che mi hanno circondato in questi anni, augurandovi il meglio e di raggiungere i vostri obbiettivi!

Grazie,

Diego Benetti

